



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Fotoelectroquímica de electrodos
semiconductores nanocristalinos: proceso de
transferencia de carga y estrategias de mejora
de la fotoactividad

Damián Monllor Satoca



Tesis **Doctorales**

www.eltallerdigital.com

UNIVERSIDAD de ALICANTE

**Fotoelectroquímica de electrodos
semiconductores nanocristalinos: proceso
de transferencia de carga y estrategias
de mejora de la fotoactividad**

Damián Monllor Satoca

Memoria para optar al Grado de Doctor

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Departamento de Química Física
Universidad de Alicante, Junio de 2010

Don ROBERTO GÓMEZ TORREGROSA, Profesor Titular de Química Física de la Universidad de Alicante.

CERTIFICA:

Que el trabajo con título “Fotoelectroquímica de electrodos semiconductores nanocristalinos: proceso de transferencia de carga y estrategias de mejora de la fotoactividad”, presentado por el licenciado Sr. Damián Monllor Satoca para aspirar al grado de Doctor en Químicas dentro del programa de Ciencia de Materiales, ha sido realizado en el Departamento de Química Física de la Universidad de Alicante bajo mi supervisión.

Y para que así conste a los efectos oportunos, se firma el presente certificado en, Alicante a 7 de junio de 2010.

Roberto Gómez Torregrosa



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

D. JOSÉ GONZÁLEZ GARCÍA, Director del Departamento de Química Física de la Universidad de Alicante,

CERTIFICO: Que la presente memoria, titulada “Fotoelectroquímica de electrodos semiconductores nanocristalinos: proceso de transferencia de carga y estrategias de mejora de la fotoactividad”, presentada por Damián Monllor Satoca para aspirar al Grado de Doctor, ha sido realizada en el Departamento de Química Física de la Universidad de Alicante, bajo la dirección de Dr. Roberto Gómez Torregrosa.

Y para que conste a los efectos oportunos, firmo el presente certificado en Alicante a 7 de Junio de 2010.

Dr. José González García
Director del Departamento de Química Física
de la Universidad de Alicante

AGRADECIMIENTOS

Todo trabajo que se realiza tiene siempre detrás un gran número de gente que contribuye a que, de algún modo u otro, salga adelante tanto esfuerzo y tiempo invertido. Es por ello, que quiero dedicar estas páginas a reseñar su contribución inestimable.

Al Profesor Roberto Gómez, por aceptarme en su grupo de investigación, y dirigir todo el trabajo de esta tesis doctoral. Sin duda, su conocimiento, saber hacer y paciencia, han hecho que este trabajo haya llegado, por fin, a buen puerto.

A la Profesora Teresa Lana, mi compañera, por saber transmitirme su experiencia en el laboratorio, enseñarme a hacerlo todo, e inspirarme ese “buen hábito” que ha compartido siempre y generosamente conmigo y todos los miembros del grupo.

Al Dr. Thomas Berger, quien durante su breve estancia postdoctoral contribuyó enormemente con la investigación de los *nanowires* y el dopado, me animó en todo momento a seguir adelante, y me contagió de su enorme capacidad de trabajo.

Al Profesor Pedro Salvador, por contribuir al desarrollo del modelo cinético que empleamos, y por sus enriquecedoras discusiones científicas.

Al Profesor Antonio Rodes, por orientarme en las medidas de espectroscopía infrarroja, y al Profesor Juan Manuel Pérez, por colaborar en las medidas de Raman.

Al Profesor Wonyong Choi, por acogerme en su universidad durante mi estancia predoctoral en Corea del Sur, y enseñarme otra visión del mundo de la foto(electro)catálisis, así como otro estilo de investigar y modo de vida.

A los Profesores José González y Pedro Bonete, por compartir siempre buenos consejos y experiencia, y a Pedro por participar en las medidas de voltametría a diferentes temperaturas (no se muestran en la memoria).

Al resto de miembros del grupo de investigación, Milena Jankulovska, Néstor Guijarro, Irene Barceló, Dean Cibrev y José Miguel Campiña, por acompañarme en este último tramo de la tesis.

A Javier Medina y Dolores García, sobre todo al principio de la tesis, por su profesionalidad y capacidad para encontrar y pedir el más raro de los productos químicos, que siempre hacen falta.

Al vidriero y miembros del taller mecánico, por saber plasmar en la realidad lo que traes en un papel mal dibujado, y a veces ni tan siquiera eso.

A Ana Acosta, Violeta Molina y Margarita Parres, por estar siempre disponibles en la secretaría del departamento, para resolver cualquier problema (burocrático) que me encontrara.

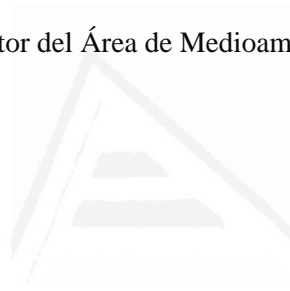
A mis compañeros de laboratorio y de departamento, los que están y los que han pasado... Raquel Blanco, José Manuel Delgado, Antonio Berná, M^a Ángeles Cotarelo, Raúl Berenguer, Ana Cudero, José Matías Cutillas, Juan Manuel Ortiz, Carlos Sánchez, José Solla, Francisco Vidal, Verónica Sáez, Ángel Frías... por compartir conmigo no sólo “saber hacer”, sino también “saber ser y estar”, que es lo que importa al final.

A mis compañeros de Corea del Sur... Wooyul Kim, Narayanan Lakshminarasimhan, Alok Bokare, Kitae Kim, Seunghee Kang, David Hradzira, Yiseul Park, Jungwong Kim, Jiman Yeo... por acogerme como uno más de su “gran familia”, y hacerme sentir como en casa.

“Declaro que he experimentado el gozo intelectual. Ya lo he dicho. Sólo por eso, el gozo intelectual existe. Más aún: esto ocurre cada vez que entiendo o intuyo alguna cosa nueva. El gozo intelectual es la culminación de todo proceso cognitivo y tiene lugar de pronto en la más estricta soledad, aunque al final de alguna forma de conversación. Se desarrolla cuando la comprensión es nueva para una sola mente (educar, aprender...), pero sobretodo cuando es nueva para cualquier mente pensante (investigar, crear...). El fenómeno es fundamental, porque la mente puede dudar entre si comprende o cree comprender, pero no se plantea dudas entre si goza o cree gozar. El gozo intelectual es la gran conquista de la selección natural que conduce a la selección cultural y, con ella, a la creatividad humana. El gozo intelectual empuja y orienta nuestra indolencia natural hacia el conocimiento inteligible, un hecho decisivo tanto a la hora de sobrevivir como a la hora de sublimar el alma.”

Jorge Wagensberg

Físico, Director del Área de Medioambiente y Ciencia (Fundació La Caixa)



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

“Ella está en el horizonte.
Me acerco dos pasos, ella se aleja dos pasos.
Camino diez pasos y el horizonte se corre diez pasos más allá.
Por mucho que yo camine, nunca la alcanzaré.
¿Para qué sirve la utopía? Para eso sirve: para caminar.”

Eduardo Galeano
Periodista y escritor

A mi abuelo Luis, por su inagotable e inspiradora curiosidad y entusiasmo.

A mi madre Rosa, por apoyarme siempre en todo y comprenderme.

A Virginia, mi compañera de viaje, por atreverse conmigo.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ÍNDICE DE CONTENIDOS

Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1. Introducción	3
1.2. Semiconductores	4
1.2.1. Semiconductores intrínsecos y extrínsecos.....	4
1.2.2. Semiconductores de interés en fotoelectrocatalisis	6
1.3. Principios de fotocatalisis.....	10
1.3.1. Fundamentos. Mecanismos de la fotocatalisis	10
1.3.2. Métodos para la modificación de la actividad fotocatalítica	12
1.3.2.a. Dopado con metales y no metales	13
1.3.2.b. Modificación superficial	16
1.3.2.c. Sensibilización.....	17
1.3.2.d. Efectos cuánticos	19
1.3.2.e. Nanocomposites.....	22
1.3.3. Fotoelectrocatalisis	23
1.4. La interfase semiconductor/electrolito. Sistemas fotoelectroquímicos de interés.....	26
1.4.1. Descripción energética de un par redox en disolución	26
1.4.2. Electrodo monocristalinos	28
1.4.3. Electrodo nanocristalinos	33
1.4.4. Fotoelectroquímica de electrodo nanocristalinos en medio acuoso.....	39
1.5. Referencias.....	43
Capítulo 2. Modelo Cinético Directo-Indirecto para Fotocatalisis Heterogénea	49
2.1. Introducción	51
2.2. Naturaleza de las especies radicalarias fotogeneradas en superficie	53
2.3. Transferencia de hueco directa e indirecta.....	54
2.4. Dependencia del rendimiento cuántico con el flujo de fotones y la concentración del sustrato	58
2.4.1. Mecanismo Indirecto	58
2.4.2. Mecanismo Directo	64
2.4.2.a. Adsorción del reactivo en equilibrio.....	64

2.4.2.b. Adsorción del reactivo fuera del equilibrio.....	67
2.5. Conclusiones	71
2.6. Referencias.....	72

Capítulo 3. Métodos Experimentales 73

3.1. Técnicas Experimentales.....	75
3.1.1. Técnicas Electroquímicas	75
3.1.1.a. Voltametría Cíclica	75
3.1.1.b. Cronopotenciometría fotoelectroquímica a circuito abierto	76
3.1.1.c. Cronoamperometría fotoelectroquímica potenciostática	77
3.1.2. Técnicas Espectroscópicas.....	78
3.1.2.a. Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier en modo de Reflexión Total Atenuada (ATR-IR)	78
3.1.2.b. Espectroscopía Raman Confocal.....	82
3.1.2.c. Espectroscopía UV-Visible.....	84
3.1.3. Técnicas Microscópicas	86
3.1.3.a. Microscopía de Barrido (SEM)	86
3.1.3.b. Microscopía de Transmisión (TEM)	88
3.1.3.c. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	90
3.1.3.d. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	91
3.1.3.e. Microscopía de Barrido para la Caracterización de Semiconductores (SMSC).....	93
3.1.4. Otras Técnicas	95
3.1.4.a. Electrodo detector de oxígeno	95
3.1.4.b. Cromatografía Iónica (IC) y de Líquidos de Alta Resolución (HPLC)	95
3.2. Células fotoelectroquímicas, de fotocatalisis y fuentes de iluminación	96
3.3. Preparación de electrodos nanocristalinos y los monocristales	98
3.4. Referencias.....	102

Capítulo 4. Caracterización Voltamétrica de Electrodo Nanocristalinos de Óxidos Metálicos..... 105

4.1. Introducción 107

4.2. Modelización de la voltametría en oscuridad..... 109

4.3. Medidas voltamétricas en oscuridad..... 122

4.4. Estudio de la naturaleza de los estados superficiales y trampas electrónicas 129

 4.4.1. Estudio de la naturaleza de la señal voltamétrica 130

 4.4.2. Estudio de la naturaleza de las trampas electrónicas..... 131

4.5. Modificación del comportamiento voltamétrico mediante adsorción..... 135

4.6. Conclusiones 142

4.7. Referencias..... 143

Capítulo 5. Foelectrocatalisis a partir de medidas de Fotocorriente 145

5.1. Introducción 147

5.2. Estudios fotoelectroquímicos con electrodos nanocristalinos de óxido de wolframio 148

 5.2.1. Preparación y caracterización de las capas finas 151

 5.2.2. Medidas de fotocorriente en el electrolito soporte 156

 5.2.3. Estudio fotoelectroquímico de la oxidación del ácido fórmico..... 160

 5.2.4. Modelo cinético para la fotocorriente 164

 5.2.5. Estudio de la adsorción de ácido fórmico mediante medidas ATR-IR 171

5.3. Estudio de la fotooxidación de compuestos aromáticos con electrodos nanocristalinos de óxido de titanio..... 174

 5.3.1. Fotooxidación del fenol 176

 5.3.2. Fotooxidación del catecol..... 184

 5.3.3. Comparativa general..... 186

5.4. Conclusiones 187

5.5. Referencias..... 189

Capítulo 6. Fotoelectrocatalisis a partir de medidas de Fotopotencial 193

6.1. Introducción	195
6.2. Medidas de fotopotencial con electrodos nanocristalinos.....	198
6.2.1. Modelo cinético para capas finas.....	198
6.2.2. Efecto de la adición de un oxidante	201
6.2.3. Efecto de la adición de un reductor.....	210
6.3. Estudio de la extensión espacial del fotopotencial	222
6.3.1. Preparación, montaje del electrodo y detalles experimentales.....	223
6.3.2. Modelo analítico para los mapas de fotopotencial	224
6.3.3. Sensibilización superficial inducida por catecol	232
6.4. Relajación del fotopotencial tras interrupción de la iluminación	237
6.4.1. Modelo teórico y algoritmo para la obtención de constantes cinéticas	242
6.4.2. Medidas experimentales en ausencia de oxígeno	249
6.4.3. Medidas experimentales en presencia de oxígeno.....	254
6.5. Conclusiones	256
6.6. Referencias.....	257

Capítulo 7. Estudios Fotoelectroquímicos sobre los Procesos Redox Fotoinducidos del Sistema As(III)/As(V)..... 259

7.1. Introducción	261
7.2. Resultados experimentales.....	263
7.2.1. Caracterización de los electrodos mediante XPS	263
7.2.2. Medidas fotoelectroquímicas a circuito abierto	264
7.2.3. Medidas fotoelectroquímicas a potencial controlado	267
7.3. Discusión	272
7.4. Conclusiones	276
7.5. Referencias.....	277

Capítulo 8. Modificación de la Actividad Foelectrocatalítica mediante Adsorción	279
8.1. Modificación mediante adsorción de fluoruro	281
8.1.1. Evidencias experimentales directas de la fluoración del óxido de titanio ...	285
8.1.2. Fotooxidación del agua, metanol y ácido fórmico	288
8.1.3. Fotooxidación del catecol y fenol	294
8.1.4. Relajación del fotopotencial en presencia de fluoruro	296
8.2. Modificación mediante adsorción de aluminio (III).....	304
8.2.1. Comportamiento voltamétrico en presencia de Al (III)	306
8.2.2. Estudio fotocatalítico de la oxidación de ácido salicílico.....	311
8.3. Conclusiones	313
8.4. Referencias.....	315
Capítulo 9. Modificación de la Actividad Foelectrocatalítica mediante Dopado Electroquímico	317
9.1. Introducción	319
9.2. Resultados experimentales.....	321
9.2.1. Dopado electroquímico en medio ácido.....	321
9.2.2. Dopado electroquímico en medio básico	326
9.2.3. Dopado electroquímico en presencia de otros cationes	329
9.2.4. Dopado electroquímico en presencia de materia orgánica.....	335
9.2.5. Estudio del proceso de dopado mediante espectroscopía Raman con control de potencial.....	339
9.3. Discusión	344
9.4. Conclusiones	347
9.5. Referencias.....	347
Capítulo 10. Conclusiones	349
Glosario de símbolos	353
Anexo. Contribuciones científicas.....	365



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo 1

Introducción



Capítulo 1. Introducción

1.1. Introducción.

1.2. Semiconductores.

1.2.1. Semiconductores intrínsecos y extrínsecos.

1.2.2. Semiconductores de interés en fotoelectrocatalisis.

1.3. Principios de fotocatalisis.

1.3.1. Fundamentos. Mecanismos de la fotocatalisis.

1.3.2. Métodos para la modificación de la actividad fotocatalítica.

1.3.2.a. Dopado con metales y no metales.

1.3.2.b. Modificación superficial.

1.3.2.c. Sensibilización.

1.3.2.d. Efectos cuánticos.

1.3.2.e. Nanocomposites.

1.3.3. Fotoelectrocatalisis.

1.4. La interfase semiconductor/electrolito. Sistemas fotoelectroquímicos de interés.

1.4.1. Descripción energética de un par redox en disolución.

1.4.2. Electrodo monocristalinos.

1.4.3. Electrodo nanocristalinos.

1.4.4. Fotoelectroquímica de electrodo nanocristalinos en medio acuoso.

1.5. Referencias.

1.1. Introducción.¹

La fotoelectroquímica estudia, en general, los procesos que ocurren bajo la influencia de la iluminación sobre cualquier tipo de electrodo. En nuestro caso, tratamos con semiconductores, con lo que los procesos fotoelectroquímicos estarán determinados por las características especiales de estos materiales.

La historia de la fotoelectroquímica de semiconductores empieza en el siglo XIX. Es difícil citar el primer trabajo en fotoelectroquímica, pero parece ser que fue el de Becquerel² escrito hace 170 años. Este autor descubrió la generación de una corriente eléctrica cuando uno de dos electrodos de Ag/AgCl sumergidos en una disolución diluida de ácido era iluminado. En base al conocimiento científico actual, parece bastante probable que el “Efecto Becquerel” fuera, al menos en algunos casos, debido a un fotoefecto interno en las películas de semiconductor. Algunos conceptos que sirvieron de base para el desarrollo de la fotoelectroquímica de semiconductores provienen de trabajos que tratan del comportamiento fotoelectroquímico de capas adsorbidas y metales oxidados.³ La fotoelectroquímica de semiconductores, como rama independiente, empezó a mitades de la década de 1950, cuando Brattain y Garrett⁴ consiguieron establecer relaciones entre las propiedades (foto)electroquímicas de semiconductores monocristalinos y las características especiales de su estructura electrónica. Al mismo tiempo, se empezó a fundamentar la rama usando los principios de la electroquímica teórica clásica. La escuela de A. N. Frumkin jugó un papel muy importante en este sentido.

Un avance fundamental en el desarrollo de la disciplina lo constituyeron los trabajos de Gerischer,⁵ quien propuso la teoría de la fotodescomposición de los electrodos semiconductores. Finalmente, el área recibió un fuerte impulso en la década de los 70, a raíz de que Fujishima y Honda⁶ demostraran la fotodescomposición del agua en hidrógeno y oxígeno. Usando una célula consistente en un semiconductor (dióxido de titanio) y un electrodo metálico sumergidos en un electrolito acuoso, se consiguió la conversión de luz en la energía química de los productos de reacción en los electrodos. El impacto de este trabajo se amplificó debido a la crisis energética de 1973.

En la actualidad, la investigación a nivel básico trata de esclarecer los fundamentos de la transferencia electrónica a través de la interfase semiconductor/electrolito. Partiendo del modelo inicial de Gerischer, se han estudiado diferentes sistemas, tales como los electrodos nanocristalinos, los sistemas con puntos cuánticos, las dispersiones de

nanopartículas, etc.⁷ A su vez, se están tratando de optimizar los parámetros básicos que definen la eficiencia de los anteriores sistemas.

La fotoelectroquímica está íntimamente relacionada con la fotocatalisis heterogénea en disolución,⁸ en la actualidad ampliamente estudiada y extendida. En un proceso fotocatalítico, aunque no haya control del potencial del sistema, se produce un fenómeno de separación de cargas fotoinducido, que la fotoelectroquímica es capaz de explicar y modelizar. La comprensión del mecanismo de transferencia de carga en la interfase semiconductor/electrolito es crítica para mejorar y optimizar las características fotocatalíticas de los materiales. Por ello, hoy en día, una vía de avance y racionalización en fotocatalisis puede basarse en la comprensión de la fotoelectroquímica subyacente.

1.2. Semiconductores.

1.2.1. Semiconductores intrínsecos y extrínsecos.^{1,8,9}

La conductividad de metales y semiconductores está mediada por los portadores de carga. En los metales, los portadores de carga son los propios electrones que se encuentran en una banda de conducción parcialmente llena. Por otra parte, en los semiconductores intrínsecos los portadores de carga (electrones) no existen *per se* de forma libre en la banda de conducción, sino que están en la banda de valencia. Cabe recordar que la agitación térmica da lugar a una cierta concentración de electrones libres, variable según el tipo de semiconductor (depende de la anchura de la banda prohibida). Mediante una excitación adecuada, puede generarse un par electrón (e^-)-hueco (h^+) (excitón¹), que una vez dissociado da lugar a un electrón localizado en la banda de conducción y un hueco en la de valencia. Un hueco es una deficiencia electrónica, un enlace parcialmente roto dentro de la estructura cristalina del sólido. En consecuencia, debemos considerar dos portadores de carga en los semiconductores.

Para los semiconductores intrínsecos, la concentración (densidad, en m^{-3}) de electrones (n) y huecos (p) generados vendrá dado por la estadística de Boltzmann (caso de semiconductores no degenerados):

$$n = N_c \exp\left(-\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_F}{kT}\right), \quad p = N_v \exp\left(+\frac{\varepsilon_v - \varepsilon_F}{kT}\right) \quad (1.1), (1.2)$$

donde N_c y N_v son las densidades de estados del borde inferior de la banda de conducción y del borde superior de la banda de valencia, respectivamente, ε_c es la energía del borde inferior de la banda de conducción, ε_v es la energía del borde superior de la banda de valencia, y ε_F es el nivel de Fermi del semiconductor. Es fácil comprobar que para semiconductores intrínsecos en la oscuridad, se verifica:

$$np = N_c N_v \exp\left(\frac{\varepsilon_v - \varepsilon_c}{kT}\right) = N_c N_v \exp\left(\frac{-\varepsilon_g}{kT}\right) = n_i^2 \quad (1.3)$$

donde n_i es la concentración intrínseca de portadores de carga –electrones o huecos– en el semiconductor, y ε_g es la anchura energética de la banda prohibida. En los semiconductores habituales, puede tomar valores del orden de 10^{10} (Si, $\varepsilon_g = 1.2$ eV) a 10^{13} cm^{-3} (Ge, $\varepsilon_g = 0.8$ eV), a 300 K.¹

En el caso de semiconductores extrínsecos, el número de portadores dependerá de las impurezas o cantidad de dopante que se haya introducido en la estructura del material. En este caso, dejará de verificarse que $n = p = n_i$, tal y como ocurre con los sistemas intrínsecos. La introducción de especies donadoras oceptoras de electrones en el semiconductor puede alterar sensiblemente su estructura electrónica y, en consecuencia, su nivel de Fermi. El dopaje se puede realizar mediante la introducción de átomos con un mayor o menor número de electrones de valencia, según si se desea un semiconductor tipo n o p respectivamente. Sin embargo, otra forma de dopaje es la falta de estequiometría, típica de muchos óxidos y calcogenuros.

En la Fig. 1.1 aparecen comparadas las estructuras de bandas de los dos tipos de semiconductores extrínsecos que pueden formarse a partir de un semiconductor intrínseco.

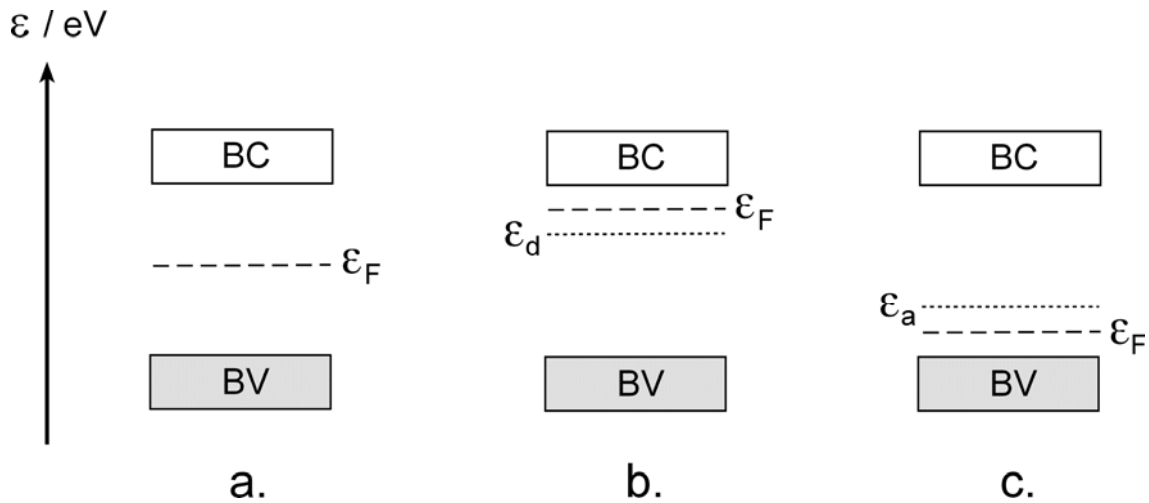


Figura 1.1 Estructura de bandas para un semiconductor (a) intrínseco, (b) extrínseco tipo n , donde ϵ_d es un nivel dador de electrones, (c) extrínseco tipo p , donde ϵ_a es un nivel aceptor de electrones.

1.2.2. Semiconductores de interés en fotoelectrocatalisis.^{10,11}

Vamos a centrarnos en este apartado en algunos de los óxidos semiconductores usados en la realización de la investigación conducente a esta tesis doctoral, señalando sus características principales. Entre los óxidos usados, se encuentran el óxido de titanio y el óxido de wolframio.

A) Óxido de titanio (TiO_2)^{8,9}

Se trata de un óxido estable, no tóxico y barato. Se usa con asiduidad en múltiples aplicaciones. El óxido de titanio cristaliza según 3 formas alotrópicas: la brookita (romboédrica), la anatasa y el rutilo (ambas tetragonales). La anchura de su banda prohibida depende de la forma cristalina: vale 3.0 eV para el rutilo, y 3.2 eV para la anatasa. La forma más estable termodinámicamente es el rutilo, mientras que las otras son formas metaestables. Sin embargo, la estabilidad termodinámica es dependiente del tamaño de partícula: para un tamaño inferior a ~ 14 nm, la anatasa es más estable que el rutilo.¹²⁻¹⁴ La anatasa y el rutilo están formadas por cadenas de octaedros TiO_6 , diferenciándose ambas estructuras en la distorsión y la forma de unión de las cadenas: en el rutilo, cada octaedro está en contacto con otros diez vecinos (2 compartiendo pares de oxígenos en las aristas, y 8 compartiendo átomos de oxígeno en los vértices), mientras que en la anatasa cada octaedro contacta con otros ocho vecinos (4 compartiendo aristas y 4 compartiendo vértices, Fig. 1.2).¹⁵ Debido a estas diferencias, su densidad y su estructura de bandas son diferentes. En su estructura pueden existir vacantes de oxígeno, que deben ser compensadas mediante la existencia de iones

Ti(III). Éstos actuarán como donadores de electrones, de tal modo que el semiconductor será de tipo *n*. El enlace entre los átomos de titanio y oxígeno no puede considerarse como un enlace iónico puro. Se ha mostrado que la carga sobre el Ti es +1.4 y sobre el O es -0.7.¹⁶

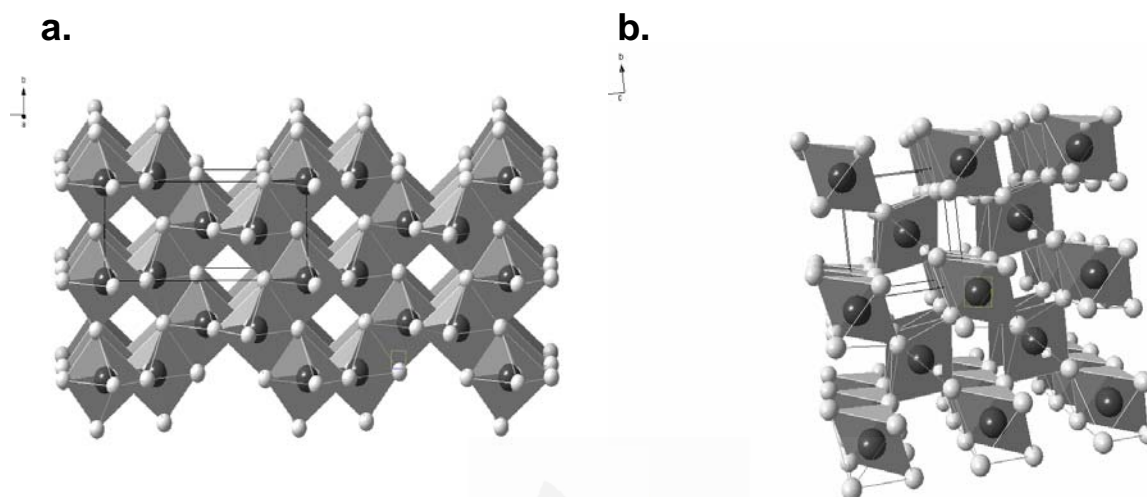
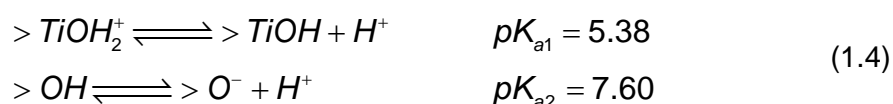


Figura 1.2 Estructura cristalina de (a) anatasa, (b) rutilo. Las bolas blancas representan átomos de oxígeno, mientras que las negras son átomos de titanio. Las líneas continuas representan la celda unidad.

Es un óxido que presenta una importante química superficial, asociada a los iones Ti(IV) y O(II). Los estados superficiales de Ti(IV) actúan como ácidos de Lewis, capaces de aceptar pares de electrones de los grupos hidroxilo en disolución, mientras que los estados O(II) pueden actuar como bases de Lewis, complejándose a los protones en disolución. Este comportamiento será característico de los óxidos en medio acuoso. El carácter ácido del sitio Ti(IV) tiene mucha importancia en la adsorción de bases de Lewis. Los grupos hidroxilo de su superficie presentan los siguientes equilibrios ácido-base:¹⁷



El punto isoeléctrico (pH_{pzc}) vale 6.5, tanto para el rutilo como para la anatasa. La química superficial del óxido de titanio tiene importantes repercusiones, tanto en el fenómeno de adsorción de diferentes sustratos como en el estado de carga superficial; a este respecto, según el pH del medio, la superficie podrá estar cargada positivamente ($pH < pH_{pzc}$) o negativamente ($pH > pH_{pzc}$). Si el sustrato que se adsorbe es iónico o tiene densidad de carga parcialmente localizada, su adsorción se verá

favorecida o perjudicada mediante interacciones electrostáticas con la superficie del óxido, dependiendo del pH del medio.

B) Óxido de wolframio (WO_3).^{18,19}

Se trata de un semiconductor con una banda prohibida de 2.6-2.7 eV de anchura, que presenta una elevada estabilidad en disolución acuosa (medios ácidos). Comparado con el óxido de titanio, muestra una menor anchura de banda prohibida, lo que permite usarlo en posibles aplicaciones de la química solar, ya que entorno al 10% de la luz solar incidente puede ser absorbida por el semiconductor.

Su punto isoeléctrico vale 0.5. Este valor tan bajo demuestra el marcado carácter ácido del óxido, relacionado con la gran razón $(Z_+e)/r_+$ de los sitios superficiales catiónicos.

La estructura cristalina del óxido de wolframio está basada en octaedros de WO_6 que comparten sus esquinas. El sólido estequiométrico está formado por iones W(VI) (carácter muy ácido) y O(II) (carácter ligeramente básico). A temperatura ambiente, adopta el hábito cristalino monoclinico, con una estructura tipo ReO_3 (Fig. 1.3). Si consideramos el sólido no estequiométrico, existirán vacantes de oxígeno. El exceso de electrones resultante cambia el estado de oxidación de algunos centros W(VI) a W(V) o W(IV), que forman niveles donadores de electrones en la banda prohibida del óxido. La excitación de estos niveles aumenta la concentración de electrones en la banda de conducción. Por tanto, su carácter es marcadamente tipo *n*.

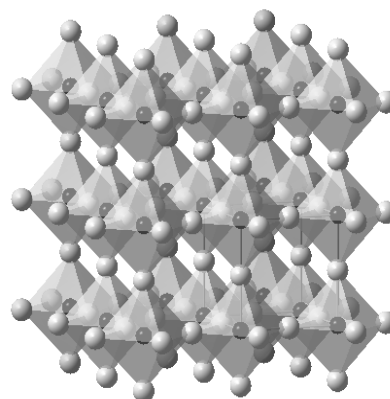


Figura 1.3 Estructura cristalina del óxido de wolframio monoclinico. Las bolas blancas representan átomos de oxígeno, mientras que las negras son átomos de wolframio. Las líneas continuas representan la celda unidad.

Una de las propiedades más interesantes del óxido de wolframio es que presenta un fuerte electrocromismo:¹⁹ según el potencial aplicado al óxido, presentará una coloración u otra, pudiendo cambiar desde un estado amarillento hasta otro azul. Se puede considerar que el electrocromismo se refiere al siguiente proceso redox



donde M^+ representa un catión monovalente, como H^+ , Li^+ y Na^+ , y el producto de reacción es un bronce de tungsteno. La acumulación de electrones en el óxido conlleva una inserción-adsorción de cationes para compensar el exceso de carga negativa en el óxido. En la Fig. 1.4, se incluye el espectro solar con las zonas de absorción de los diferentes óxidos:

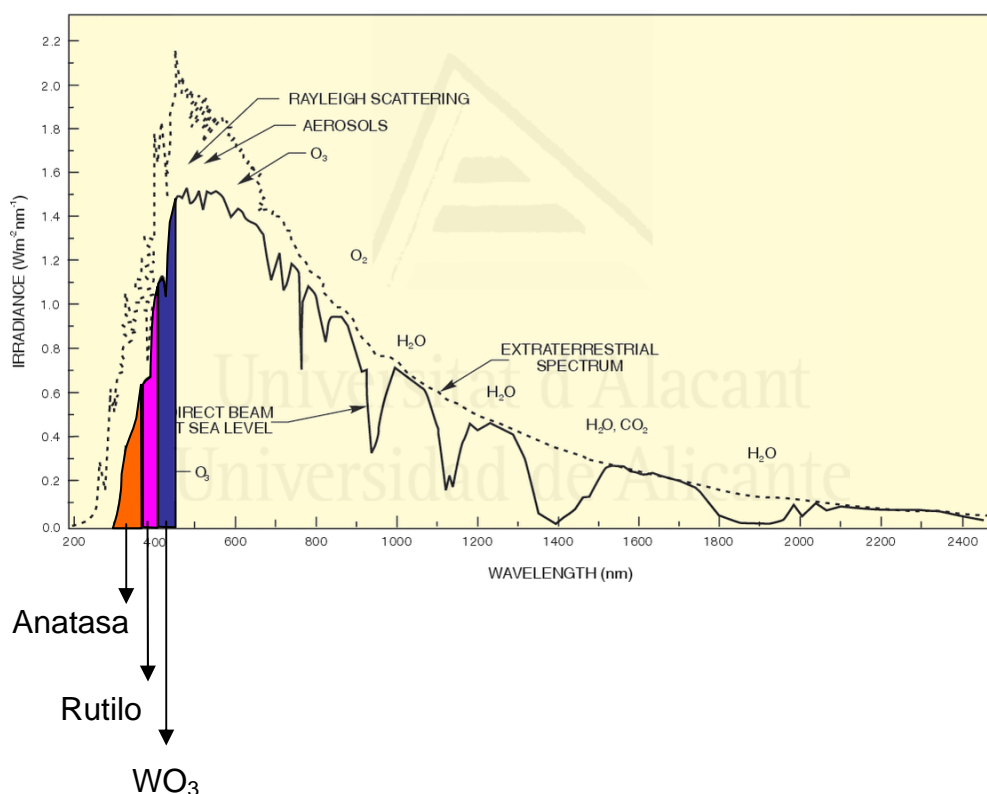


Figura 1.4 Espectro solar (irradiancia frente a longitud de onda), obtenido a nivel del mar en un día claro. La curva punteada muestra el espectro extraterrestre. Las zonas coloreadas se refieren a la parte del espectro solar que absorben los óxidos semiconductores. Parte de la información fue obtenida de la página web de Newport: www.newport.com.

1.3. Principios de Fotocatálisis.

1.3.1. Fundamentos. Mecanismos de fotocatálisis.^{8, 20-22}

La fotocatálisis se dedica al estudio de las reacciones fotoquímicas, inducidas por la absorción de fotones, en la superficie de un sólido (fotocatalizador) semiconductor. El término “fotocatálisis” es todavía materia de debate,²² ya que implica que durante la reacción, la luz está actuando como catalizador, cuando en realidad actúa como un “reactivo” que se consume en un proceso químico; por tanto, la fotocatálisis podría definirse como la aceleración de una fotoreacción por la presencia de un catalizador. En el caso de la fotocatálisis heterogénea, los fotocatalizadores son normalmente partículas de óxidos semiconductores que, al absorber luz solar, fotocatalizan diferentes procesos redox. Una de las principales vertientes prácticas de la fotocatálisis heterogénea es la descontaminación; en este sentido, la mayoría de los investigadores están de acuerdo en afirmar que, hoy por hoy, el óxido de titanio es el material más adecuado para llevar a cabo tareas de descontaminación. Sus grandes ventajas sobre otros óxidos consisten en una elevada actividad y estabilidad bajo iluminación continuada, y una baja toxicidad. Además es barato.

Todos los procesos de degradación se basan en un mecanismo de acción similar (Fig. 1.5). Cuando el óxido semiconductor se ilumina con luz de energía superior a su anchura de banda prohibida, se produce un par electrón-hueco, permaneciendo el hueco positivo en la banda de valencia y el electrón en la banda de conducción. El hueco en la banda de valencia, al ser un oxidante muy fuerte, reacciona con especies donadoras de electrones (*D*) en disolución o fase gas (reductoras), generando intermedios activos, mientras que el electrón en la banda de conducción es un reductor moderado, que reaccionará con especiesceptoras de electrones (*A*) en disolución o fase gas (oxidantes). Por tanto, deben ocurrir dos reacciones simultáneamente: una oxidación mediada por los huecos y una reducción mediada por los electrones; ambos procesos deben estar correctamente balanceados para que el propio fotocatalizador no sufra cambios.

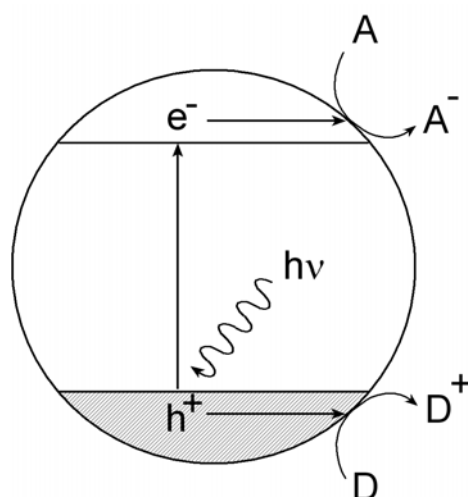
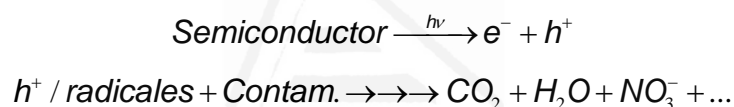


Figura 1.5 Esquema de los procesos fotoinducidos sobre una partícula semiconductor. h^+ son los huecos en la banda de valencia, e^- los electrones en la banda de conducción, A es una especie aceptora de electrones (oxidante), D es una especie donadora de electrones (reductor).

Los huecos oxidan directamente al contaminante o bien de forma indirecta a través de especies radicalarias:



La fotocatalisis se puede aplicar tanto en fase gas como en disolución. Los contaminantes son descompuestos gracias a los intermedios oxigenados activos, tales como el radical OH^\bullet , o los aniones O^- , O_3^- , O_2^- y otros, generados por captura de los electrones o huecos fotogenerados.

Diferentes modelos se han propuesto para explicar el mecanismo (microscópico) de la fotocatalisis con óxido de titanio, el semiconductor más empleado. Los mecanismos cinéticos (macroscópicos) de la foto(electro)catalisis serán revisados en el Capítulo 2. El mecanismo más conocido es el de Gerischer-Heller,²³⁻²⁶ que se basa en el balance entre los procesos anódicos (evolución de oxígeno, oxidación de compuestos orgánicos) y catódicos (reducción de oxígeno a superóxido, agua oxigenada o agua, o reducción del propio óxido, mediante inserción de hidrógeno). Este modelo se basa en el atrapamiento de electrones en determinadas áreas de la superficie del óxido, donde se generan sitios de Ti(III) , lo que conduce a un aumento local en la conductividad eléctrica que permite aumentar la capacidad de esa zona de transferir electrones a las especies en disolución o adsorbidas (capacidad reductora).

Por tanto, el sistema se autoorganizará bidimensionalmente en regiones con capacidad reductora (con electrones atrapados) y regiones con capacidad oxidante, donde se transfieren los huecos atrapados a un captador eficaz, como el metanol u otro compuesto orgánico. Finalmente, para que el sistema sea catalítico, se deberá cumplir la condición de electroneutralidad global (aunque no local): tanto la oxidación como la reducción deberán transcurrir con la misma velocidad.

1.3.2. Métodos para la modificación de la actividad fotoelectrocatalítica.

La fotocatalisis heterogénea con suspensiones o capas finas de TiO_2 presenta una serie de limitaciones intrínsecas, que pueden reducir la eficiencia de los procesos redox fotoinducidos. Entre éstas son destacables:

- a) Una baja eficiencia fotónica, que afecta al proceso de separación de carga fotoinducido.
- b) La recombinación de los huecos y electrones fotogenerados, que puede ser más rápida que los procesos de transferencia de carga interfacial.
- c) Una baja absorción en el visible, que impide aprovechar el espectro solar de forma más eficaz (depende del fotocatalizador).
- d) Las diferentes velocidades de transferencia de carga interfacial, que pueden limitar el proceso global.²⁷

El empleo de óxidos semiconductores con una banda prohibida muy ancha (TiO_2 , WO_3) representa una ventaja desde el punto de vista de su estabilidad, ya que tienden a fotocorroerse menos que semiconductores con menor banda prohibida (Si , GaAs).²⁸ Sin embargo, esta característica impide que pueda aprovecharse el espectro solar con eficacia, utilizándose sólo (en general) la región UV y parte del visible en algunos casos. La respuesta espectral de los semiconductores puede ser mejorada mediante:²⁹

- a) El dopado del semiconductor, mediante la introducción de dopantes, o en el caso de óxidos metálicos, mediante la creación de vacantes en la red cristalina.
- b) La sensibilización del semiconductor con moléculas que absorban radiación visible y sean capaces de, en su estado excitado, inyectar electrones en la banda de conducción, mediante un complejo de transferencia de carga superficial (MLCT, *metal-to-ligand charge transfer*).³⁰ Este tipo de aproximación

se ha aplicado con éxito en las células solares de colorante (DSSC, *Dye-sensitized solar cells*).³¹

Por otro lado, el uso de los *nanocomposites* metal/semiconductor o semiconductor/semiconductor ha resultado provechoso para mejorar los procesos de transferencia de carga interfacial y reducir la recombinación electrón-hueco. Finalmente, el uso de sistemas con confinamiento cuántico (*nanowires*, *quantum dots*,...), ha permitido mejorar tanto los procesos de transferencia de carga, como ajustar la absorción de luz del semiconductor (*quantum dots*). A continuación, exponemos detalladamente los métodos más comúnmente empleados para modificar la actividad fotoelectrocatalítica: el dopado con metales y no metales, la modificación superficial, la sensibilización espectral, los semiconductores con efectos de confinamiento cuántico, y los *nanocomposites* -metal/semiconductor y semiconductor/semiconductor-.

1.3.2.a. Dopado con metales y no metales.⁸²

La inclusión de metales y no metales en la red cristalina del óxido semiconductor es un método que permite el desplazamiento de su umbral de absorción, normalmente de la región UV hacia el visible. La respuesta óptica de cualquier material viene determinada por su estructura electrónica subyacente; ésta está relacionada con su composición química, su disposición atómica y sus dimensiones físicas. La composición química puede ser alterada mediante el dopado; en cualquier tipo de dopado, es deseable mantener la integridad de la estructura cristalina del material fotocatalítico sin dopar, pero variando sus propiedades electrónicas. En general, es más fácil sustituir los cationes metálicos de los óxidos semiconductores (Ti(IV), W(VI)...) por otros metales de transición que los aniones (óxido normalmente), debido a las diferencias en sus cargas y radios iónicos. Igualmente, el pequeño tamaño de los nanocristales es beneficioso para su modificación, debido a su mayor tolerancia a la distorsión estructural inducida por una inherente tensión en la red cristalina de los nanomateriales. También el dopado puede hacerse con no metales; en este caso, son introducidos en la red cristalina de forma sustitucional o intersticial. Los dopantes metálicos más empleados son el V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Nb;⁸² en cuanto a los no metales, se han empleado N, C, S, B, P y F,²⁰ principalmente sobre óxido de titanio.

Mediante el dopado con metales, se ha comprobado que se generan niveles localizados, ocupados con electrones.⁸² Conforme aumenta el número atómico del

dopante, el nivel localizado se desplaza hacia menores valores de energía (desplazamiento hacia la banda de valencia). En cuanto a las propiedades ópticas de estos materiales, se ha observado un desplazamiento sistemático hacia el rojo, en el espectro de absorción; en el caso del dopado con V, Mn o Fe, el espectro se desplazaba hacia la región de menor energía al ir aumentando la concentración de dopante. Este desplazamiento fue atribuido a la transferencia electrónica entre los orbitales d de los dopantes y el óxido de titanio.

Con respecto a las aplicaciones en fotocátalisis de los semiconductores dopados con metales, se han empleado con éxito en la degradación de diferentes contaminantes orgánicos usando luz visible. A este respecto, Choi y col.^{32, 33} hicieron un primer estudio sistemático acerca de cómo el dopado de nanopartículas de TiO₂ con 21 metales diferentes afectaba a la degradación de cloroformo y tetraclorometano, concluyendo que los metales con configuraciones electrónicas de capa cerrada no afectaban a la actividad fotocatalítica. También se han comprobado los efectos beneficiosos del dopado del TiO₂ con Sn(IV) en la degradación de fenol³⁴ o el dopado con Fe en la desinfección de bacterias E. Coli.³⁵ El empleo de metales nobles (Pt, Ag) como dopantes también ha mejorado la degradación del dicloroacetato y 4-clorofenol (con Pt³⁶), y del 2,4,6-triclorofenol (con Ag³⁷). En todo caso, el dopado con metales es una vía controvertida a nivel de investigación, ya que los resultados no son concluyentes: existe mucha disparidad de resultados (muchos de ellos contradictorios), y falta todavía una base teórica sólida que fundamente los resultados observados de forma sistemática.

El dopado con N fue publicado por primera vez por Sato,³⁸ que mostró cómo el uso de NH₄Cl desplazaba el umbral de absorción del TiO₂ hacia el visible tras su calcinación. Más tarde, Asahi y col.³⁹ publicaron el primer estudio fotocatalítico con luz visible y TiO₂ dopado con N. El fotocatalizador empleado era amarillento y absorbía luz por debajo de 500 nm. Pudo descomponer acetaldehído y decolorar azul de metileno. El dopado con N ha sido el más estudiado hasta la fecha, y en la actualidad la problemática se centra en identificar la naturaleza de los átomos de N dopantes, y la disminución de actividad del fotocatalizador en el ultravioleta.

Por otra parte, Irie y col.⁴⁰ prepararon óxido de titanio dopado con C; el material era amarillento, con impurezas de C de tipo sustitucional, asignadas mediante XPS. Sin embargo, su fotoactividad en el visible era muy baja, tal y como se comprobó con la degradación de 2-propanol. Umebayashi y col.^{41, 42} consiguieron dopar el TiO₂ con S,

observando un desplazamiento hacia el rojo en el umbral de absorción del óxido. El óxido fue capaz de decolorar una disolución de azul de metileno bajo luz visible. Tentativamente, el cambio en la fotoactividad fue asignado a la sustitución de átomos de O por S, lo que provocó un estrechamiento en la banda prohibida.⁴²

También se ha intentado dopar el óxido de titanio con B,⁴³ P⁴⁴ y F,⁴⁵⁻⁴⁸ consiguiéndose, como en los casos anteriores, un material amarillento con cierta actividad para la descomposición de sustancias orgánicas. Finalmente, un caso de dopado que debe ser considerado es la forma de TiO₂ deficiente en oxígeno (dopada con hidrógeno), TiO_{2-x}.⁴⁹⁻⁵⁴ Este tipo de fotocatalizador, que se obtiene mediante tratamiento del TiO₂ en una atmósfera reductora,^{55, 56} muestra una absorción débil en la región de 400-500 nm, y es capaz de oxidar óxidos de nitrógeno con luz visible.

Uno de los temas más controvertido en la actualidad es el origen de la fotoactividad en el visible. La controversia se centra en:

1. El origen de la absorción en la región visible del espectro.
2. Cuál es el estado en que se encuentran los átomos de no metal dopantes dentro de la red cristalina del óxido semiconductor.

A este respecto, el caso más estudiado ha sido el del TiO₂ dopado con N. En el artículo de referencia de Asahi y col.³⁹ se sugiere la combinación de los niveles (orbitales) N 2p con la banda de valencia del TiO₂, formada principalmente por orbitales O 2p, lo que conduciría a un estrechamiento de la banda prohibida; sin embargo, es necesario al menos un dopado del 20% para que los estados N 2p se combinen con los estados O 2p, lo que en la práctica conduciría a la formación del nitruro TiN, con lo que esta hipótesis es descartada.⁵⁷ Por otra parte, Lin y col.⁵⁸ usaron cálculos teóricos con teoría del funcional de densidad (DFT) para demostrar que el nitrógeno sustitucional generaría niveles N 2p aceptores localizados por encima de la banda de valencia, con lo que el óxido absorbería luz en la región de 400-500 nm. El dopado con N induce la formación de vacantes de oxígeno, que se manifiestan como estados intermedios por debajo de la banda de conducción. Esto explica por qué el dopado con N no cambia el carácter tipo *n* del TiO₂.⁵⁹

Con respecto al estado de los átomos dopantes, mediante XPS se han observado dos señales de N 1s: 396 eV, correspondiente a nitrógeno sustitucional, y 400 eV, correspondiente a nitrógeno intersticial.⁵⁹ El nitrógeno sustitucional se encuentra justo

por encima de la banda de valencia, mientras que el intersticial se encuentra en la banda prohibida.⁶⁰

1.3.2.b. Modificación superficial.

La modificación superficial tiene como objetivo hacer al semiconductor más activo y eficiente como fotocatalizador. Se ha demostrado que la modificación química de la interfase semiconductor/disolución es una estrategia adecuada para conseguir tal fin. La adsorción juega un papel muy importante en esta modificación;⁶¹⁻⁶³ las especies adsorbidas pueden o bien catalizar o bien bloquear la transferencia de carga. En cualquier caso, es preferible que las especies adsorbidas (normalmente iónicas) sean fotoquímicamente inactivas. Desde un punto de vista de la descontaminación, es necesario garantizar que los electrones fotogenerados en la banda de conducción puedan ser consumidos eficazmente por el oxígeno (o cualquier otro oxidante) para evitar la recombinación con los huecos, responsables en última instancia de fotooxidar al contaminante.²⁰

Una consecuencia importante de la adsorción es el desplazamiento de las posiciones de la banda de valencia y de conducción del semiconductor, debido a la carga neta o el momento dipolar de los modificadores adsorbidos en superficie, que (des)cargan la superficie, fijando nuevas posiciones de los bordes de las bandas. Este efecto puede ser aprovechado de dos modos:

- 1) Mediante la adsorción de aniones, se pueden desplazar las bandas hacia potenciales más negativos.
- 2) Mediante la adsorción de cationes es posible desplazar las bandas hacia potenciales más positivos.

El desplazamiento de las bandas puede facilitar los procesos de transferencia de carga entre el semiconductor (huecos o electrones) y las especies redox en disolución (contaminantes). Este método de modificación superficial ha sido ampliamente investigado, y, en la actualidad, existen numerosos modificadores. Posiblemente el más estudiado haya sido el fluoruro sobre TiO_2 ,⁶⁴⁻⁷⁰ aunque también se ha estudiado el Al(III) ,^{71,72} Zn(II) ,⁷³ diferentes polioxometalatos (aniones polinucleares de metales de transición),⁷⁴⁻⁸⁰ y otras moléculas neutras, como compuestos organofosforados.⁸¹ Se debe destacar también el papel que los modificadores superficiales pueden tener como pasivadores de sitios de recombinación en superficie.⁸¹

1.3.2.c. Sensibilización.

La sensibilización ha sido normalmente conseguida mediante el empleo de colorantes adsorbidos. En este tipo de sistemas (Fig. 1.6), la molécula de colorante absorbe luz visible, excitándose. Se generará una vacante electrónica en el nivel HOMO del mismo, y aparecerá un electrón fotoexcitado en el nivel LUMO. En función de la posición del nivel LUMO y del borde inferior de la banda de conducción, el electrón será inyectado en la banda de conducción. Existen tres pre-requisitos necesarios para considerar que una molécula es eficaz como sensibilizadora al visible:²⁹

- 1) La molécula debe poseer grupos de anclaje adecuados, para fijar el colorante en la superficie del semiconductor y asegurar un acoplamiento electrónico íntimo entre el estado excitado del colorante y los estados de la banda de conducción del semiconductor.
- 2) La absorción del colorante debe solapar con el espectro de emisión solar (o de la fuente de radiación), para permitir un máximo poder de conversión.
- 3) El estado excitado debe poseer suficiente energía como para que sea termodinámicamente favorable la inyección electrónica hacia la banda de conducción.

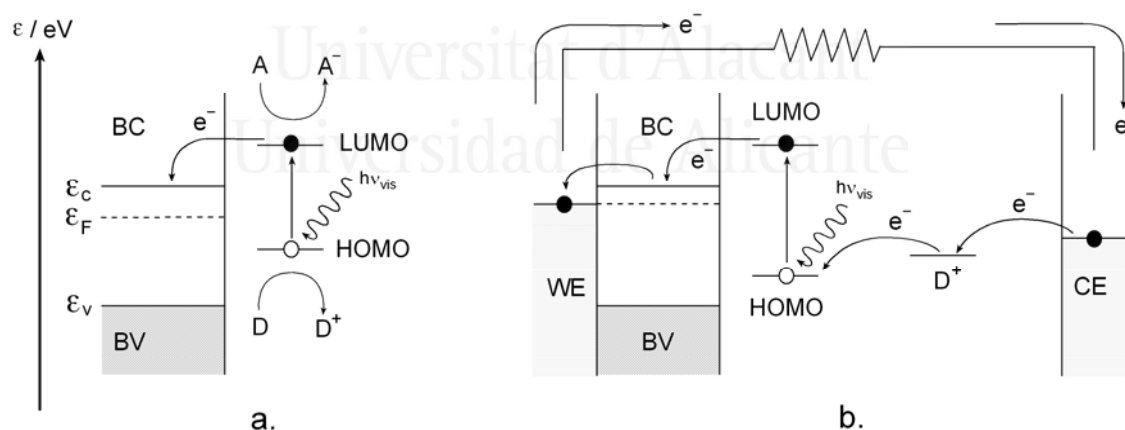


Figura 1.6 (a) Esquema con el proceso de transferencia de carga desde el estado excitado (nivel LUMO) de un colorante adsorbido superficialmente, hasta los estados de la banda de conducción del semiconductor. (b) Esquema de una célula solar sensibilizada por colorante (DSSC). D/D⁺ representa un par redox dador de electrones, A/A⁻ representa un par aceptor de electrones, ● simboliza un electrón, ○ simboliza un hueco o vacante electrónica.

La sensibilización al visible se consigue, normalmente, empleando complejos con metales de transición, con estados excitados con baja energía, tales como los complejos con polipiridina, ftalocianinas y metaloporfirinas. Los centros metálicos suelen ser de Ru(II), Zn(II), Mg(II), Fe(II) y Al(III), mientras que los ligandos suelen

incluir heterociclos aromáticos (electrones π deslocalizados) con nitrógenos.⁸² Los colorantes orgánicos normalmente se enlazan al semiconductor mediante grupos funcionales –normalmente ácidos carboxílicos–, que interaccionan con su superficie. Desde el punto de vista de la conversión de energía solar en eléctrica, los sensibilizadores más estables y estudiados son los complejos de polipiridilo con Ru(II).²⁴³

Éste ha sido un campo de fructífera investigación, iniciada por el grupo de A. J. Bard en la década de 1980, con la sensibilización espectral mediante ftalocianinas.⁸³ El objetivo de estos estudios consiste en encontrar la molécula que permite una mayor eficiencia en la conversión de energía solar. La sensibilización en el visible se ha logrado usando complejos de Zn(II),⁸⁴ derivados fosforados de prolina,⁸⁵ complejos de Pt(II),²⁹ catecol,³⁰ derivados de fluoresceína y antraceno,⁸⁶ tionina y eosina,⁸⁷ enedíoles o ácido salicílico.^{88,89} Recientemente, se ha logrado sensibilizar al TiO₂ en la zona del IR cercano mediante el empleo de ftalocianinas modificadas.⁹⁰

La sensibilización también se ha empleado con éxito en fotocatalisis. Uno de los primeros trabajos fue el de Ross y col.,⁹¹ que demostraron la degradación de un herbicida con óxido de titanio sensibilizado con *Rose Bengal*, aunque el proceso está limitado por la propia degradación del colorante, que ocurre a la vez que la del herbicida (degradación no regenerativa). Recientemente, Kondarides y col.⁹² estudiaron la fotodegradación de *Acid Orange 7* sobre TiO₂, actuando el mismo sustrato como sensibilizador. A partir del trabajo inicial de Ross y subsiguientes,⁹³ se determinó que los requisitos para que una reacción de oxidación fotocatalítica sensibilizada regenerativa (SPCO, *Sensitized PhotoCatalytic Oxidation*) se produjera con éxito son:

1. Las propiedades superficiales del semiconductor (carga, capacidad de adsorción), las concentraciones del sensibilizador y del sustrato a degradar deben ser tales que garanticen la presencia simultánea de ambos en las proximidades de la superficie (no necesariamente se exige la adsorción del sustrato).
2. Las formas reducida u oxidada del sensibilizador deben ser bastante estables, es decir, su oxidación y/o reducción deben ser suficientemente reversibles.
3. La eficiencia de la transferencia electrónica desde la banda de conducción hacia el sensibilizador reducido debe ser pequeña.

El grupo de Choi y col.⁹⁴⁻⁹⁶ ha realizado varios trabajos de fotocatalisis inducida por sensibilizadores. Demostraron la degradación (fotoreducción) de CCl_4 con partículas de TiO_2 sensibilizadas con un colorante de Ru(II),⁹⁴ describiendo un modelo cinético para la progresiva declorinación del sustrato. Por otra parte, mediante el uso combinado de depósitos metálicos (Pt) y colorantes de Ru(II) sobre TiO_2 , estudiaron la degradación de tricloroacetato (TCA) y CCl_4 .⁹⁵ Más tarde, estudiaron el efecto de la presencia de surfactantes no iónicos en la fotoreducción de CCl_4 y de Cr(VI).⁹⁶ Recientemente, Chan y col.⁹⁷ han empleado nanopartículas de ZnO sensibilizado con *Alizarin Red S* para fotoreducir Cr(VI).

Por otra parte, Chatterjee y col.⁹⁸ comprobaron la mineralización de varios contaminantes orgánicos (fenol, clorofenol, 1,2-dicloroetano, tricloroetileno) usando óxido de titanio modificado con tionina y eosina. Con este mismo sistema, evidenciaron la formación de radicales superóxido en la fotodegradación de atracina.⁹⁹ Igualmente, empleando TiO_2 modificado con azul de metileno y rodamina B, degradaron diferentes compuestos y surfactantes orgánicos.¹⁰⁰ Más recientemente, usaron una amplia gama de colorantes con TiO_2 para demostrar la degradación de diferentes hidrocarburos y fenoles clorados.¹⁰¹ También Yi y col. han empleado con éxito la sensibilización para degradar fenol en presencia de *Acid Red 44*.¹⁰²

1.3.2.d. Efectos cuánticos.

No sólo es posible sensibilizar los óxidos semiconductores mediante moléculas adsorbidas, sino también con el empleo de puntos cuánticos (QD, *quantum dots*).¹⁰³⁻¹⁰⁵ Se trata de partículas nanoscópicas (generalmente de calcogenuros como CdSe, PdS, CdTe, etc), con un tamaño suficientemente pequeño como para que muestren un comportamiento óptico intermedio entre un semiconductor másico (con bandas de energía) y racimos (clústeres) de unos pocos átomos (con niveles discretos). En este régimen de tamaños, donde la dimensión de las partículas es comparable a la longitud de onda de De Broglie de los portadores de carga del semiconductor,¹⁰⁶ se ponen de manifiesto efectos cuánticos. Estos efectos no sólo se limitan a los puntos cuánticos, sino que también ocurren en sistemas unidimensionales (cables cuánticos) y bidimensionales (paredes cuánticas).¹⁰⁷

En cuanto a la fotoexcitación de estos sistemas, al disminuir el tamaño de partícula, aumentará la energía necesaria para generar excitones en su seno, debido a que los electrones y huecos fotogenerados se comportan efectivamente como partículas

cuánticas confinadas en una caja.¹⁰⁸ En consecuencia, la anchura de la banda prohibida aumenta, desplazándose el límite de absorción hacia el azul. El aumento en la banda prohibida (ΔE) dependerá principalmente del radio de la partícula (R) y de las masas efectivas de los electrones y huecos (m_e^* y m_h^* , respectivamente), de acuerdo con:^{109, 110}

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.786e^2}{\epsilon R} - 0.248E_{RY} \quad (1.6)$$

donde ϵ es la constante dieléctrica de la partícula, y E_{RY} es la energía efectiva de Rydberg, que depende únicamente de las masas efectivas de los portadores de carga.¹⁰⁶ La energía de la banda prohibida de la partícula (E_g^{QD}) será:

$$E_g^{QD} = E_g + \Delta E \quad (1.7)$$

donde E_g es la energía de la banda prohibida del semiconductor másico.

Por otra parte, con los puntos cuánticos se consiguen potenciales redox más elevados para huecos (más positivos) y electrones (más negativos), aumentando la eficacia del proceso fotocatalítico.^{111, 112} A este respecto, cabe destacar que, como la energía de reorganización de los pares redox en disolución permanece inalterada, existe un aumento en el sobrepotencial (diferencia de potencial entre el borde de la banda de valencia o conducción, y las especies reducida u oxidada, respectivamente) para los procesos de transferencia de carga, que puede manifestarse en un aumento en su fotoeficiencia. Sin embargo, cuando existe una elevada densidad de defectos superficiales en las partículas (consecuencia del método de síntesis), las partículas pueden ser menos fotoactivas que los semiconductores de mayor tamaño o másicos.

La sensibilización con puntos cuánticos ha resultado prometedora para obtener células solares híbridas con conductores de huecos.¹¹³ Igualmente, se ha empleado en fotocátalisis con éxito. Las ventajas potenciales de emplear puntos cuánticos son:¹¹⁴

1. La relación área superficial-volumen es más elevada que en los sistemas másicos o sin confinamiento cuántico. Además, debido al pequeño tamaño de las partículas, muestran muy poca dispersión de la luz absorbida.

2. Las velocidades de reacción de transferencia electrónica desde estados superficiales se ve incrementada, debido a la elevada relación área-volumen.
3. A medida que se reduce el tamaño de partícula, también lo hace la recombinación volúmica (recombinación de tipo no radiativa del par electrón-hueco en el seno de la nanopartícula).

Nozik y col.¹¹⁵ emplearon puntos cuánticos de HgSe, PbSe y CdSe para demostrar que la evolución de hidrógeno (sobre PbSe y HgSe) y la reducción de dióxido de carbono (sobre CdSe) estaba más favorecida que sobre los semiconductores másicos. Más tarde, Kubokawa y col.¹¹⁶ demostraron la hidrogenación de CH₃CCH sobre puntos cuánticos de TiO₂, siendo ésta más efectiva cuanto más pequeñas eran las partículas. En esta línea de trabajo, Miyama y col.¹¹⁷ comprobaron el efecto del tamaño de la partícula sobre el rendimiento cuántico de transferencia electrónica, usando CdS y In₂S₃ como semiconductores, y derivados del viológeno como sustratos aceptores.

La investigación del grupo de Hoffmann¹¹⁸⁻¹²⁰ ha sido bastante prolífica en este campo. Empleando puntos cuánticos de ZnO como fotoiniciadores, mostraron la polimerización del metilmetacrilato.¹¹⁸ También estimaron la eficiencia de la fotoiniciación de la polimerización de diferentes monómeros vinílicos sobre partículas de CdS, ZnO y TiO₂, comparándola con el valor respectivo sobre los semiconductores másicos.¹¹⁹ Igualmente, comprobaron la producción fotocatalítica de agua oxigenada y peróxidos orgánicos empleando puntos cuánticos de ZnO y diferentes sustratos orgánicos (formiato, oxalato, acetato y citrato).¹²⁰

Recientemente, Mehra y col.¹¹⁴ emplearon puntos cuánticos de ZnS para degradar *p*-nitrofenol (pNP) y el colorante AO7, dos contaminantes modelo. El grupo de Tennakone y col.¹²¹ emplearon un fotocatalizador de puntos cuánticos de Cu₂O sobre TiO₂ para fotoreducir el agua. Monbouquette y col.¹²² demostraron la posibilidad de reducir capas autoensambladas con grupos arilazida mediante puntos cuánticos de CdS, obteniéndose capas mixtas de arilamina y arilazida. Por último, Niemeyer y col.¹²³ mostraron la eficacia fotocatalítica de la hidroxilación del ácido mirístico con el uso combinado de citocromo P450 y puntos cuánticos de CdS.

Los estudios foto(electro)catalíticos no sólo se han limitado a los puntos cuánticos (con confinamiento cuántico tridimensional), sino que también se han realizado con nanocables¹²⁴⁻¹²⁶ y nanoparedes.¹²⁷ Ambos sistemas presentan también el fenómeno de confinamiento cuántico, pero limitado a 2 dimensiones (nanocables) y 1 dimensión

(nanoparedes).¹⁰⁷ En el caso de los nanocables, Berger y col.^{124,126} han estudiado las propiedades fotoelectroquímicas de electrodos formados por nanocables de rutilo, de 2 nm de diámetro, comprobando que su banda prohibida aumenta 0.25 eV respecto al rutilo másico, y que sus propiedades tanto fotoelectrocatalíticas (degradación de ácido fórmico) como electrocrómicas (derivadas de la acumulación de carga catódica) mejoran respecto a los electrodos másicos. Por otra parte, Sasaki y col.¹²⁷ estudiaron las propiedades fotoelectroquímicas de nanoláminas de TiO₂ con un espesor de 0.7 nm y longitud lateral de 0.1-1 μm; también se observaron fenómenos de confinamiento cuántico, como el aumento de 0.6 eV en la anchura de la banda prohibida.

1.3.2.e. Nanocomposites.¹²⁸

Los *nanocomposites* son sistemas híbridos o mixtos semiconductor/semiconductor o metal/semiconductor en los que, al menos, una de las dimensiones de las fases se encuentra dentro del rango del tamaño nanométrico. A la hora de sintetizar un *composite*, se pueden seguir varias estrategias:

1. Dispersar las partículas de un componente en una matriz continua (soporte).
2. Disponer los componentes en forma de capas apiladas.
3. Recubrir las partículas de un componente con las del otro.
4. Contactar (sin recubrir) las partículas de un componente con las del otro.

En el caso de *composites* semiconductor/semiconductor, para el caso de partículas recubiertas, se suele emplear nanopartículas de banda prohibida ancha recubiertas con nanopartículas de menor banda prohibida. Esto se hace para pasivar la superficie de la nanopartícula basal e incrementar sus propiedades de emisión de luz (sistema núcleo-cáscara, *core-shell*). Cuando se fotogeneran los electrones y huecos, se pueden confinar en una misma partícula o en ambas, dependiendo de la energética interfacial; si el hueco es confinado en la partícula basal y el electrón se deslocaliza por ambas nanopartículas, el sistema tendrá una estabilidad fotoelectroquímica adicional.

Desde el punto de vista de la fotocatalisis, se ha comprobado que el uso de los *composites* semiconductor/semiconductor mejora la fotoactividad. En el trabajo de revisión de Rajeshwar¹²⁸ pueden encontrarse listados numerosos ejemplos; aunque todavía no se han esclarecido los factores que mejoran la eficiencia del proceso, parece ser que las interacciones electrostáticas, la movilidad superficial, la constante

de absorción del sustrato sobre el soporte (matriz), la temperatura de sinterizado y la morfología del catalizador juegan un papel importante. En cualquier caso, el acoplamiento de dos semiconductores va a permitir:

1. Incrementar la separación de cargas (rectificación), y en consecuencia, el rendimiento cuántico global del proceso fotocatalizado.
2. Extender el rango de energías de fotoexcitación del sistema, debido a los diferentes valores de bandas prohibidas de los semiconductores.

Otro método adecuado, y bastante extendido, es la modificación superficial mediante el depósito de metales nobles, normalmente Au,¹²⁹⁻¹³¹ Pt,¹³²⁻¹³⁴ Ag¹³⁵⁻¹³⁷ o Ir.¹³⁸ Se trata de otro *composite*, en el que una de las fases es metálica y la otra semiconductor. El depósito metálico favorece un incremento en la velocidad de transferencia de carga hacia moléculas adsorbidas o en disolución.^{139,140} Por otra parte, también se puede extender la absorción del óxido hacia el visible, debido a los plasmones superficiales de las nanopartículas metálicas depositadas.¹⁴¹ Igualmente, el uso de estos sistemas mixtos favorece una mejora en la separación de carga, que induce una reducción de la recombinación electrón/hueco.¹⁴¹⁻¹⁴⁴

1.3.3. Fotoelectrocatalisis.

La fotoelectrocatalisis es un tipo de fotocatalisis en la que existe control de potencial del sistema, es decir, el semiconductor iluminado (fotocatalizador) está sometido a un potencial eléctrico adecuado, lo que permite estudiar individualizadamente los procesos anódicos o catódicos fotoinducidos, o mejorar su rendimiento global. Es requisito imprescindible disponer el fotocatalizador sobre un soporte conductor. Cuando se ilumina un semiconductor y los electrones y huecos difunden hacia la superficie, los electrones reducirán las especies oxidantes en superficie o en disolución (interfase), mientras que los huecos oxidarán las reductoras (en caso de no ser así, se producirán cambios químicos permanentes en el medio en el que está inmerso el semiconductor) o en el propio semiconductor. Una característica de la fotocatalisis es que el flujo de electrones y huecos hacia la superficie debe ser el mismo en estado estacionario. Esto no es necesariamente así si tenemos las partículas inmovilizadas sobre un sustrato conductor conectado a un contraelectrodo (Fotoelectrocatalisis).

La diferencia práctica entre fotocatalisis y fotoelectrocatalisis es que la primera puede producirse en suspensiones y en películas soportadas en sustratos no conductores. En ambos casos, ocurren tanto reacciones deseables como parásitas o no deseables.

Una forma de aumentar la eficiencia cuántica (definida como la relación entre la velocidad del proceso global o la etapa determinante del mismo y el flujo incidente de fotones) del fotocatalizador soportado (fotoelectrodo) es minimizar la recombinación de pares electrón-hueco fotogenerados y aumentar la velocidad de transferencia de electrones y huecos a los aceptores correspondientes. Mediante la aplicación de un campo eléctrico externo, se consigue separar espacialmente los portadores de carga, de tal forma que los electrones sean conducidos por un circuito externo hasta otro electrodo, en donde ocurre la reacción de forma separada a la oxidación sobre el semiconductor (tipo *n*). La fotoelectrocatalisis¹⁴⁵⁻¹⁴⁹ se ha investigado ampliamente en el marco de numerosas aplicaciones. Podemos clasificar los estudios realizados en los siguientes grupos:

1. Estudios de descontaminación de efluentes y degradación de compuestos orgánicos e inorgánicos.¹⁵⁰⁻¹⁷⁶
2. Estudios de carácter fundamental.^{169,177-186}
3. Preparación y comprobación de la fotoactividad de nuevos foto(electro)catalizadores.^{154-156, 158, 170, 171, 187-205}
4. Producción de hidrógeno.^{186, 206-211}
5. Otras aplicaciones (reactores, células solares, estudios biológicos).^{151, 155, 157, 212-218}

Como electrodos se han empleado, principalmente:

- a. Óxidos (TiO_2 ^{154, 155, 162, 163, 167, 168, 171, 182, 187-193, 196, 199-201, 204, 209, 212, 214, 216, 219}), WO_3 ,^{153, 176, 198} Bi_2WO_6 ,¹⁵⁸ Cu_2O ,²⁰⁵ ZnO ,^{170, 184} In_2O_3 ²⁰⁶), calcogenuros semiconductores (CdS ,¹⁵² RuS_2 ,^{180, 181} FeS_2 ,¹⁷⁴ MoS_2 ²¹⁰), semiconductores elementales (*p*-Si,^{185, 186} Ge¹⁹⁷) y otros compuestos semiconductores (*InP*, GaAs¹⁹⁷).
- b. Óxidos semiconductores dopados, como In_2O_3 dopado con C,²⁰⁶ TiO_2 dopado con S,¹⁸⁹ C²⁰⁰ o Fe,²¹⁶ y también WO_3 dopado con Zn.¹⁹⁸
- c. Sistemas híbridos con óxidos, calcogenuros o metales codepositados, como películas híbridas de TiO_2/CdS ,¹⁵² $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$,²⁰⁵ o TiO_2 /diamante dopado con boro,^{190, 191, 193} así como TiO_2 /polioxofosfotungstato.¹⁹⁶

- d. Depósitos metálicos sobre óxidos y calcogenuros, como nanopartículas de Ag depositadas sobre Ge, InP y GaAs,¹⁹⁷ Pt,²⁰¹ Cu²⁰⁴ o Ni¹⁶⁷ sobre TiO₂,¹⁸² islas de Pt, Au, Co, Pb, Cd sobre p-MoS₂,²¹⁰ de Pt, Ni, Au, Co, Pb, Cd sobre p-Si.^{185, 186}
- e. Otros sistemas, como TiO₂ en presencia de polvo de Zn, Cu²⁰⁹ y de Rh, Mn,²¹⁹ así como las películas de ftalocianina de Cu sobre ITO.¹⁷⁵

La actividad foto(electro)catalítica de los electrodos se ha comprobado con diferentes sustratos, como:

- a. Bacterias.^{151, 212, 216}
- b. Compuestos inorgánicos: nitrito,¹⁹⁸ bromuro,²⁰² cloruro,¹⁷⁴ clorato.¹⁷⁸
- c. Compuestos orgánicos: 2-propanol,¹⁸⁴ glucosa,¹⁸⁷ ácido succínico,¹⁶⁸ ácido fórmico,^{172, 173, 201, 204, 218} ácido oxálico,^{194, 195, 215} oxalato,^{175, 195} fenol,^{167, 193} 4-clorofenol,¹⁵⁸ 2,4-diclorofenol,^{153, 176, 190} 2,4,6-triclorofenol,¹⁹⁹ pentaclorofenol,¹⁵⁵ quinolina,²¹⁷ ácido húmico.^{166, 169}
- d. Colorantes: naranja de metilo,^{152, 162, 170, 171, 191, 203} *Acid Orange II*,¹⁹⁰ *Rhodamine B*,²¹⁴ *Indanthrene BR Violet*,¹⁵⁶ azul de metileno,¹⁶¹ *reactive orange*,^{161, 165} *Orange-G*,¹⁶³ *Acid Scarlet 3R*,¹⁶⁴ *Rose Bengal*.¹⁶⁸

Los estudios de carácter más fundamental se han centrado en elucidar diferentes aspectos mecanísticos^{177, 183, 184} y el papel de las variables experimentales en el rendimiento final de producción o degradación de compuestos en disolución o adsorbidos.^{169, 178-182, 185, 186} Se ha estudiado el efecto del pH, de la separación de cargas y de la concentración de oxígeno en la formación de clorato;¹⁷⁸ igualmente, se estudió el efecto del tipo de iluminación (EE/SE), del espesor de la película y de la concentración del sustrato oxidable en el rendimiento del fotoelectrodo;¹⁷⁹ del mismo modo, se ha estudiado cinéticamente tanto la oxidación del agua¹⁸⁰ como la evolución de O₂,^{147, 182} y la evolución de H₂ sobre islas metálicas depositadas en p-Si.^{185, 186}

Concluyendo, en la mayoría de estos trabajos se ha comprobado que los procesos con control de potencial presentan mayor rendimiento de degradación que en fotocatalisis clásica, y se pueden estudiar con múltiples tipos de catalizadores y sustratos.

1.4. La interfase semiconductor/electrolito. Sistemas fotoelectroquímicos de interés.^{1,220,221}

En general, antes de poner en contacto un electrolito con un semiconductor, sus niveles de Fermi no tienen por qué coincidir. Según la posición relativa de las bandas del semiconductor y los niveles de las especies reducidas y oxidadas, se producirá transferencia electrónica del semiconductor al par redox, o viceversa. Esta transferencia electrónica continuará hasta que ambos niveles de Fermi se equilibren (Gerischer²²²).

1.4.1. Descripción energética de un par redox en disolución.^{1,220,221,223}

La introducción de esta descripción se requiere para explicar la energética del proceso de transferencia de carga semiconductor/electrolito.

Todo par redox formado por la especie oxidada *Ox* y reducida *Red* es capaz de establecer el siguiente equilibrio de intercambio de electrones:²²³



siendo *z* el número de electrones intercambiados. La introducción en el sistema (disolución) de un electrodo semiconductor provocará una igualación de los niveles de Fermi del semiconductor y del par redox. Esta igualdad se verificará siempre y cuando entre el par redox y el semiconductor pueda existir una transferencia neta de electrones, inducida por el gradiente de potencial existente entre ambas fases: semiconductor y electrolito.

La tendencia de un par redox a oxidarse o reducirse se mide en electroquímica clásica mediante el potencial redox. Sin embargo, cuando hablamos de estado sólido, tan sólo podemos trabajar con el concepto de nivel de Fermi. Para poder casar ambas descripciones, podemos hacer uso de la relación (aproximada):^{1,221}

$$\varepsilon_F(\text{vacío}) = -eE_{redox}(NHE) - 4.5 \text{ eV} \quad (1.9)$$

donde *e* es la carga del electrón y $E_{redox}(NHE)$ es el potencial de equilibrio (ley de Nernst) del par *Ox/Red* respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE). Nótese que

la escala en el vacío se mide en eV, mientras que la escala electroquímica se mide en V, y que el sentido de crecimiento de ambas escalas es opuesto. De esta manera, podemos definir un nivel de Fermi para los pares redox, correspondiente a un nivel de Fermi efectivo para los electrones en disolución.

Por otra parte, si se desea especificar cuál es la posición de los niveles de los iones *Ox* y *Red*, debemos evaluar las interacciones de cada especie con el disolvente que le rodea. Cuando la especie *Ox* captura un electrón, se transforma en *Red* (nivel lleno); tras la captura, su interacción con el disolvente variará, ya que presenta una carga negativa extra. Debido a esto, el polo negativo del disolvente se alejará del ion *Red*, con lo que su potencial aumentará; es por ello que la especie *Red* estará por debajo de *Ox* (nivel vacío). La diferencia de energía entre ambos será:

$$\varepsilon_{ox} - \varepsilon_{red} = 2\lambda \quad (1.10)$$

donde λ es la energía de reorganización de las moléculas de disolvente en la esfera de solvatación del ion, que se considera igual tanto para *Ox* como para *Red*. Además, debido a las fluctuaciones térmicas del disolvente, los niveles no serán discretos, sino que presentarán una distribución de estados que seguirá una cierta función de distribución. Esta distribución es de tipo gaussiana, tal y como demostró Gerischer,²²² y viene dada por:

$$W(\varepsilon) = \left(\frac{1}{4\pi\lambda kT} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{(\varepsilon_t - \varepsilon)^2}{4\lambda kT} \right] \quad (1.11)$$

donde ε_t es la energía media de la especie oxidada o reducida. Esta expresión nos da la probabilidad de encontrar a la especie oxidada o reducida con una energía ε . En la Fig. 1.7, aparece un esquema de los niveles redox en disolución.

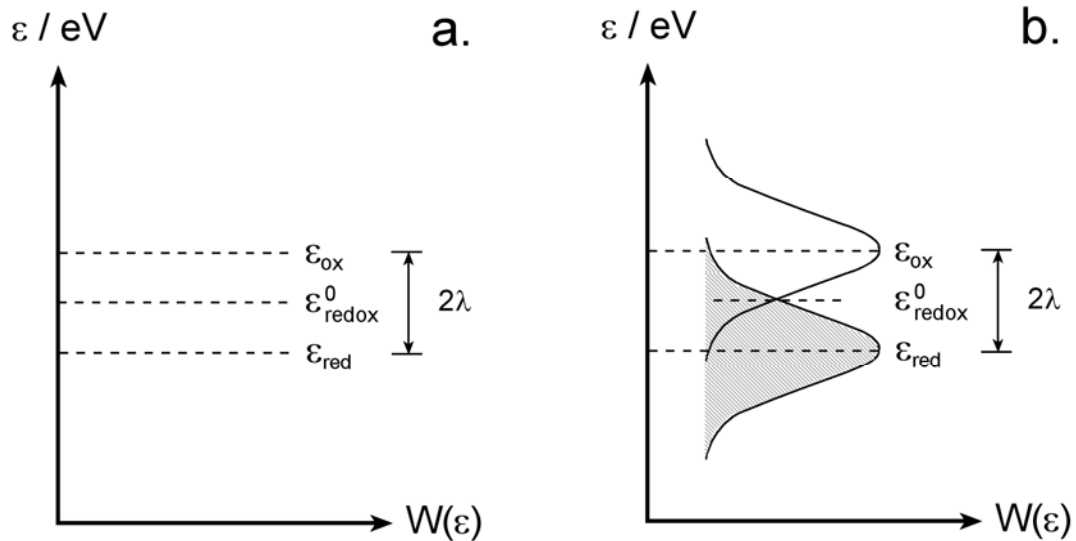


Figura 1.7 Diagrama con los niveles electrónicos redox en disolución (a) sin tener en cuenta la fluctuación térmica, (b) considerando la fluctuación térmica.

1.4.2. Electrodo monocristalinos.

Estos electrodos están formados por un macrocristal del semiconductor; se suelen montar en un soporte de manera que sólo exponen a la disolución una faceta. En principio, con ellos se puede estudiar el efecto de la ordenación superficial del semiconductor sobre su reactividad. Debe destacarse que la electroquímica de semiconductores se desarrolló con el estudio de monocristales, aunque sus superficies no estaban bien ordenadas.

Supongamos que ponemos un electrodo tipo n (fotoánodo) en contacto con una disolución conteniendo el par Ox/Red . Inicialmente, el nivel de Fermi de los electrones en el semiconductor está por encima del nivel de Fermi del par redox (potencial redox). Para que se alcance el equilibrio, se producirá una transferencia electrónica desde la banda de conducción del semiconductor a la especie oxidada del par redox (Fig. 1.8a), que se reduce (a Red).

La transferencia electrónica generará una zona en el semiconductor de empobrecimiento en electrones (Región de Carga Espacial). Aparecerá entonces una diferencia de potencial entre la superficie y el seno del semiconductor (V_{sc}), que se traducirá en una curvatura de las bandas del mismo (Fig. 1.8b). Como localmente existe una acumulación de carga positiva en la región de carga espacial del

semiconductor, para mantener la electroneutralidad se producirá una acumulación de contraiones (aniones) en la superficie del semiconductor.

Desde el punto de vista de la teoría de la interfase electrificada, para metales se distinguen dos zonas:

- Capa de Helmholtz-Perrin, donde se acumulan contraiones dispuestos de forma ordenada, cerca del electrodo, generando una doble capa que se comporta como un condensador.
- Capa de Gouy-Chapman, donde los iones se distribuyen de forma difusa siguiendo una estadística tipo Boltzmann.

En semiconductores, además, tendremos que añadir la región de carga espacial, situada en su interior. En consecuencia, se distinguen tres zonas en la interfase semiconductor/electrolito (“triple capa”).

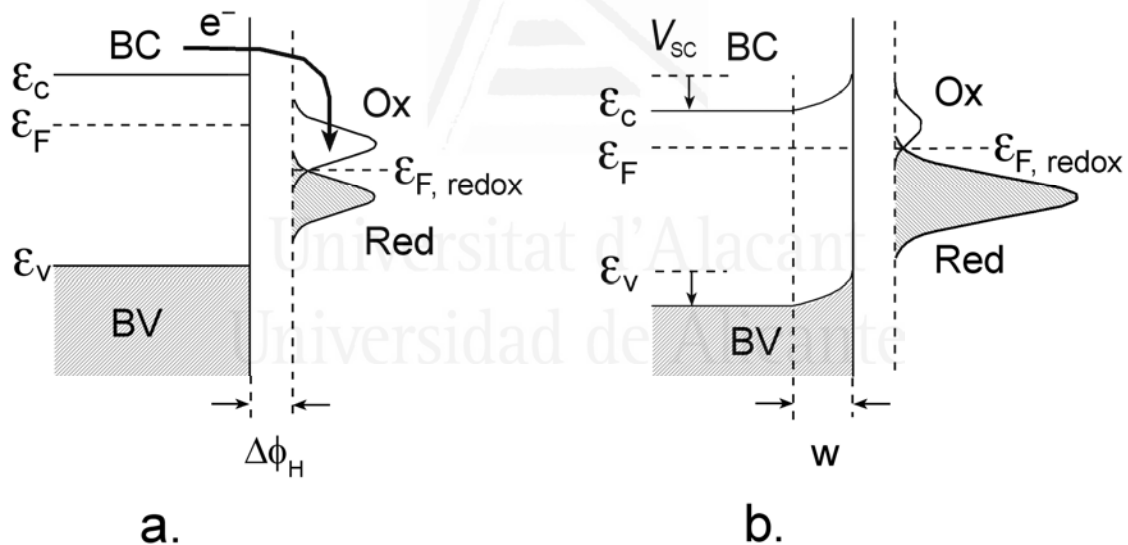


Figura 1.8 (a) Estructura de bandas de un semiconductor tipo n y un par redox Ox/Red puestos en contacto ($\Delta\phi_H$ es la caída de potencial en la capa de Helmholtz), (b) Generación de la región de carga espacial (W) y equilibración final del nivel de Fermi del par redox y del semiconductor.

La anchura de la región de carga espacial puede calcularse según:¹

$$W = \left(\frac{2 \epsilon \epsilon_0 V_{sc}}{e N_D} \right)^{1/2} \quad (1.12)$$

donde ϵ es la constante dieléctrica del semiconductor, ϵ_0 es la permitividad del vacío, e es la carga elemental del electrón, y N_D es la concentración de centros donadores (defectos, dopantes). Debido a que N_D es muy baja (10^{17} cm^{-3}) respecto a la concentración de portadores de carga en disolución (10^{21} cm^{-3}), la anchura es varios órdenes de magnitud mayor (1000 \AA) que la de la capa de Helmholtz o de Gouy-Chapman (3 \AA).

Hasta ahora hemos hablado de situaciones en las que al sistema no se le aplicaba ningún potencial externo, desarrollando un potencial V_{SC} debido a la diferencia entre los niveles de Fermi del semiconductor y del par redox. Cuando se aplica un potencial externo V , se cambia a voluntad el nivel de Fermi del semiconductor, variando entonces la curvatura de bandas (se supone que el nivel energético de las bandas en la interfase es fijo, *band pinning*). Existirá un valor de potencial para el cual no habrá curvatura de bandas en el semiconductor ($V_{SC} = 0$); éste es el potencial de banda plana (V_{fb} , *flat-band potential*). Por tanto, la curvatura de bandas debida al potencial aplicado se expresará como:

$$V_{sc} = V - V_{fb} \quad (1.13)$$

Mediante la aplicación de un potencial externo, se puede modificar el sentido de transferencia electrónica desde o hacia el semiconductor, reduciendo u oxidando el par redox, respectivamente.

La transferencia electrónica se verificará siempre y cuando:

- 1) Los niveles de Fermi implicados ocupen las posiciones adecuadas. Si el semiconductor reduce al par redox, $\epsilon_F > \epsilon_{F,redox}$. Esta condición puede cumplirse de manera espontánea, por la propia naturaleza del sistema, o bien inducirse, mediante la aplicación de un voltaje externo V .
- 2) El proceso esté favorecido cinéticamente. Esta condición implicará que el solapamiento entre los niveles fluctuantes del par redox y la banda de conducción, de valencia o los estados superficiales sea elevado. Si no se verifica tal condición, la corriente que circula por el sistema será muy baja.

Cuando se verifiquen las condiciones anteriores, la transferencia electrónica podrá realizarse siguiendo dos mecanismos predominantes:

A) Transferencia Isoenergética.

La transferencia de electrones se produce siempre entre niveles con la misma energía, ya sea desde el semiconductor al electrolito o viceversa. Para este modelo, la velocidad de transferencia de carga será proporcional a la densidad de estados (des)ocupados del sólido, la concentración efectiva de iones disponibles en la superficie del electrodo, y la probabilidad de que los niveles energéticos del electrón en el ion fluctúen hasta los niveles (des)ocupados del sólido.

B) Transferencia a través de Estados Superficiales.

Los estados superficiales son niveles discretos, que no forman una banda de energía, localizados energéticamente dentro de la banda prohibida. Influyen notablemente en la cinética de transferencia electrónica, ya que pueden actuar como centros de recombinación, cuando funcionan como trampas de electrones y huecos, o como mediadores de la transferencia de carga al par redox.

Si intervienen en la transferencia de carga, actúan en dos etapas consecutivas:

- 1) Se llenan los estados superficiales con electrones de la banda de conducción (o con huecos de la banda de valencia), siguiendo un mecanismo inelástico (no isoenergético).
- 2) Los electrones de las trampas son transferidos isoenergéticamente desde los estados superficiales a los estados vacíos del electrolito, o viceversa.

Los estados superficiales pueden tener un origen intrínseco (enlaces no saturados en la superficie, defectos, sitios superficiales con carácter ácido-base de Lewis) o extrínseco (especies adsorbidas que pueden intercambiar electrones de manera inelástica).

Finalmente, vamos a describir qué ocurre en la interfase semiconductor/electrolito cuando ésta es iluminada. Al hacer incidir sobre el semiconductor fotones cuya energía es superior a la correspondiente a la banda prohibida ($h\nu > \varepsilon_g$), se generarán

pares electrón-hueco (excitones). Las concentraciones fotoestacionarias²²⁰ de electrones (n^*) y huecos (p^*) en la banda de conducción y valencia vendrán dadas por:

$$n^* = n + \Delta n^* , p^* = p + \Delta p^* \quad (1.14), (1.15)$$

donde Δn^* y Δp^* son los incrementos en las concentraciones de electrones y huecos producidos por fotoexcitación. Se verificará $\Delta n^* = \Delta p^*$. En estas condiciones de iluminación estacionaria, las propiedades electrónicas del sistema no vendrán gobernadas por los niveles de Fermi en oscuridad, sino por los nuevos potenciales químicos de los portadores de carga bajo iluminación: quasi-nivel de Fermi de los electrones (${}_n \mathcal{E}_F^*$) y quasi-nivel de Fermi de los huecos (${}_p \mathcal{E}_F^*$), definidos por:

$${}_n \mathcal{E}_F^* = \mathcal{E}_F + kT \ln \left(\frac{n + \Delta n^*}{n} \right) , {}_p \mathcal{E}_F^* = \mathcal{E}_F - kT \ln \left(\frac{p + \Delta p^*}{p} \right) \quad (1.16), (1.17)$$

En oscuridad, el equilibrio térmico establece ${}_n \mathcal{E}_F^* = {}_p \mathcal{E}_F^* = \mathcal{E}_F$. Sin embargo, bajo iluminación se crea una situación de no-equilibrio, dividiéndose el nivel de Fermi en dos quasi-niveles de Fermi.²²⁴

En un semiconductor tipo n ($n \gg p$), la variación en la concentración de electrones (portadores de carga mayoritarios) será muy pequeña, con lo que $n^* \approx n$. Sin embargo, existirá un aumento apreciable en la concentración de huecos (portadores de carga minoritarios), $p^* \gg p$. En consecuencia, el quasi-nivel de Fermi de los electrones es muy parecido al nivel de Fermi en oscuridad, mientras que el quasi-nivel de Fermi de los huecos está muy por debajo del nivel de Fermi en oscuridad. En semiconductores tipo p , ocurrirá al contrario (Fig. 1.9).

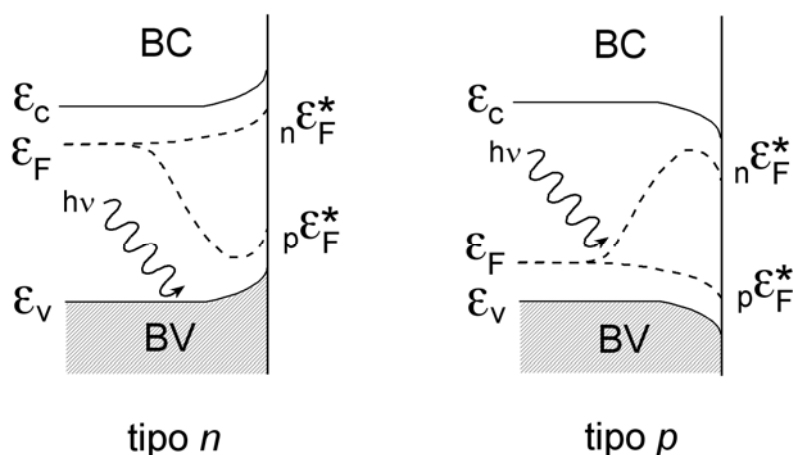


Figura 1.9 Separación del nivel de Fermi en los cuasi-niveles de Fermi de electrones y huecos para semiconductores tipo n y tipo p .²²⁰

A no ser que exista un campo eléctrico en la región de carga espacial, los electrones y los huecos no podrán ser separados, ya que recombinan rápidamente (constante de tiempo, $1 \mu\text{s}$ para películas nanoestructuradas de TiO_2 ²²⁵ y $10\text{-}100 \text{ ns}$ en nanopartículas de TiO_2 ²²⁶). Según el sentido del campo eléctrico, los electrones son impulsados hacia la superficie o hacia el interior del semiconductor, y los huecos en sentido opuesto. En una célula fotoelectroquímica bajo iluminación, si el semiconductor es tipo n , el exceso de portadores de carga minoritarios en superficie (huecos) podrá oxidar *Red* a *Ox*, registrándose una fotocorriente anódica (fotoánodo), mientras que en los tipo p , el exceso de portadores de carga minoritarios en superficie (electrones) reducirá *Ox* a *Red*, obteniéndose una fotocorriente catódica (fotocátodo). Por otra parte, los portadores de carga mayoritarios serán conducidos hacia el contraelectrodo.

Los primeros modelos para tratar cuantitativamente la fotocorriente y el fotopotencial generados en este tipo de sistemas fueron desarrollados por Butler²²⁷ a partir del modelo diseñado por Gärtner.²²⁸ Estos modelos se basaban en la existencia de un campo eléctrico como principal fuerza impulsora para el movimiento o acumulación electrónica.

1.4.3. Electrodo nanocristalino.

La extensión de los conceptos vistos anteriormente al estudio de electrodos policristalinos densos es inmediata, ya que se aplican principios muy similares, aunque una mayor velocidad de recombinación es esperable, ya que existirá una gran concentración de bordes de grano en el interior del electrodo. Sin embargo, al estudiar

sistemas nanocrystalinos, esta extensión no parece tan obvia. Estos electrodos están formados por redes tridimensionales porosas con un tamaño de grano del orden de decenas de nanómetros depositadas sobre un sustrato conductor (metal, vidrio conductor). Sus principales características son:

- 1) Tienen una elevada área superficial interna en contacto con el electrolito, por lo que la densidad de estados superficiales por unidad de volumen es muy elevada, siendo superior a la de los electrodos masivos (mono o policristalinos).
- 2) La acumulación de electrones tiene asociada un proceso de inserción/adsorción catiónica del electrolito en la red nanoporosa, fenómeno que mantiene la electroneutralidad del sistema.
- 3) Normalmente se trabaja con partículas no dopadas intencionadamente (dopadas naturalmente, porque el óxido no es estequiométrico). Son aislantes si ϵ_g es suficientemente grande. Cuando son fotoexcitadas, adquieren el comportamiento de un semiconductor tipo n o p (Fotodopaje), en función de qué portador sea transferido más rápidamente a disolución.

El tamaño de los cristales en los sistemas nanocrystalinos es tan pequeño que no tiene sentido hablar de la zona de carga espacial, la curvatura de bandas o el potencial de banda plana. En estas partículas, su diámetro suele ser inferior a la anchura de la región de carga espacial²²⁹ (Fig. 1.10), sobre todo si se tiene en cuenta que las partículas no están dopadas intencionadamente (eq. 1.12 con N_D muy baja).

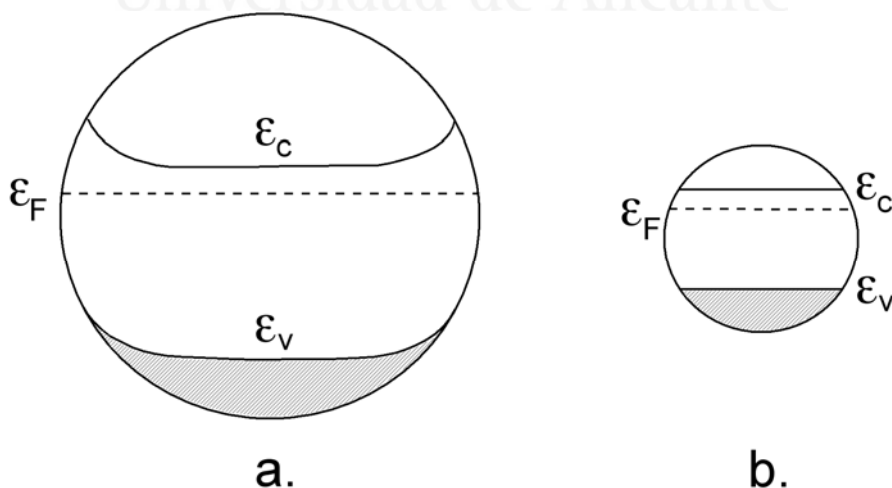


Figura 1.10 Comparación de las dimensiones relativas del diámetro de una nanopartícula con su anchura de región de carga espacial para (a) partículas grandes, $W < d$, (b) partículas pequeñas, $W > d$.

Cuando se ilumine el electrodo, se producirá una separación de cargas. Sin embargo, esta separación no se mantendrá por la existencia de un campo eléctrico en el interior de las partículas, como ocurre con los monocristales, sino que se mantiene por la diferencia en la reactividad de ambos portadores con las especies en disolución. La fuerza impulsora para el transporte de los electrones hacia el sustrato conductor es su gradiente de concentración entre diferentes zonas de la red de nanopartículas, es decir, el mecanismo de transporte de carga viene gobernado por la difusión electrónica entre las partículas de la nanoestructura y la recombinación superficial de los electrones.²³⁰

La ecuación de difusión para los electrones (transporte unidimensional) establece:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D_n \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} + G_n(x,t) - R_n(x,t) \quad (1.18)$$

Ésta es la ecuación de continuidad, en la que D_n es el coeficiente de difusión efectivo promedio de los electrones fotogenerados en la red de partículas, $n(x,t)$ es la concentración de electrones fotogenerados en la película nanocristalina en función de la distancia x al sustrato conductor y el tiempo t , $G_n(x,t)$ es el término de generación electrónica y $R_n(x,t)$ es el término de recombinación electrónica. El término de generación estará ligado en muchas ocasiones con la absorción de fotones por parte del semiconductor a través de la ley de Lambert-Beer. La recombinación en electrodos (nanocristalinos) no sólo incluye el proceso de recombinación de electrones y huecos propiamente dicho, sino que incluirá las reacciones en la interfase semiconductor/electrolito que consuman electrones (o huecos, en el caso de comportamiento tipo p).

No existe una contribución significativa de la migración en el interior del electrodo porque las cargas de los portadores están apantalladas por los iones del electrolito; por ello, la difusión no es pues de los electrones sin más, sino conjunta de electrones e iones (Difusión ambipolar). Es por ello que existen algunas aproximaciones en la anterior ecuación, como que el transporte por el electrolito en la red nanoporosa no se ha considerado explícitamente, pero sí se ha incluido implícitamente al definir un coeficiente de difusión efectivo, que tiene en cuenta esta difusión ambipolar.²³¹⁻²³⁵ Además, en realidad D es función de n , y por ende de la intensidad luminosa incidente.^{232, 236-239} En estado estacionario, se verificará:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = 0 \Rightarrow D_n \frac{d^2 n(x)}{dx^2} + G_n(x) - R_n(x) = 0 \quad (1.19)$$

La resolución de la anterior ecuación diferencial nos dará el valor de la concentración de electrones en la película. Su resolución implicará la aplicación de unas condiciones de contorno adecuadas, según si se desea estudiar la fotocorriente o el fotovoltaje del sistema. Estas condiciones serán diferentes según si la iluminación se realiza de un lado o del otro del electrodo (para sustratos transparentes).^{240, 241} Para distinguir el tipo de iluminación que realicemos, se introduce la siguiente nomenclatura (Fig. 1.11):

- Iluminación EE: se ilumina el electrodo desde la parte frontal, es decir, desde la interfase electrolito-electrodo.
- Iluminación SE: se ilumina el electrodo desde la parte trasera, es decir, desde la interfase sustrato-electrodo.

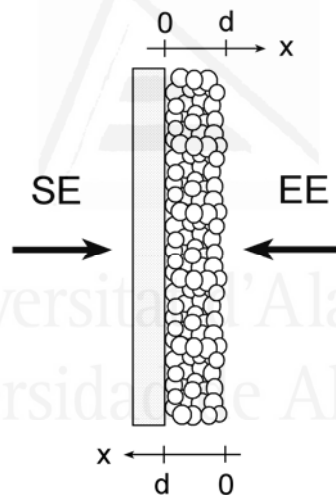


Figura 1.11 Esquema de un electrodo nanocrystalino, donde se indican la iluminación EE y SE, así como el sistema de coordenadas escogido para cada una de ellas (d es el espesor de la película).

También se puede plantear una ecuación de difusión para los huecos:

$$D_p \frac{d^2 p(x)}{dx^2} + G_p(x) - R_p(x) = 0 \quad (1.20)$$

donde $p(x)$ es la concentración de huecos en la capa nanocrystalina, D_p es el coeficiente de difusión de los huecos, $G_p(x)$ y $R_p(x)$ son los términos de generación y recombinación de huecos. Sin embargo, dado que el coeficiente de difusión de los

huecos es relativamente pequeño, y su reactividad en la interfase electrolito/semiconductor mayor (caso TiO_2 /disolución acuosa), podemos considerar que en muchos casos no llegarán al contacto eléctrico. No ocurre así con los electrones, que son mucho más móviles y con un coeficiente de difusión más elevado. En todo caso, la fotocorriente (j_{ph}) en estos sistemas se podrá calcular como:²⁴²

$$j_{ph} = F \left[D_n \frac{dn}{dx} - D_p \frac{dp}{dx} \right]_{\text{contacto}} \quad (1.21)$$

Se trata de un balance de flujo de portadores de carga, que depende del gradiente en la concentración de electrones (n) y huecos (p) en el contacto. El signo de la fotocorriente no dependerá del dopaje del semiconductor, sino de cuál es el portador de carga cuyo flujo es mayor en la película. Si $D_n \left(\frac{dn}{dx} \right)_{\text{contacto}} > D_p \left(\frac{dp}{dx} \right)_{\text{contacto}}$, el semiconductor tiene un comportamiento tipo n (fotoánodo). En consecuencia, $j_{ph} > 0$, es decir, la fotocorriente es anódica. Sin embargo, si $D_n \left(\frac{dn}{dx} \right)_{\text{contacto}} < D_p \left(\frac{dp}{dx} \right)_{\text{contacto}}$, el semiconductor tiene un comportamiento tipo p (fotocátodo). En este caso, $j_{ph} < 0$, siendo la fotocorriente catódica.

En estado estacionario, el signo de la fotocorriente dependerá del perfil de concentración de electrones y huecos. Estas concentraciones a su vez dependerán de la reactividad de ambos portadores de carga en la interfase semiconductor/disolución (cinética de los procesos de transferencia de carga).

Restringiendo nuestra explicación al caso habitual de fotoánodos nanocristalinos (corriente soportada por los electrones en la banda de conducción), explicamos el efecto del potencial del sustrato en la fotocorriente. En la Fig. 1.12, se resumen las diferentes zonas para una curva fotocorriente-potencial de un fotoánodo, donde se produce, por ejemplo, la fotooxidación del agua.

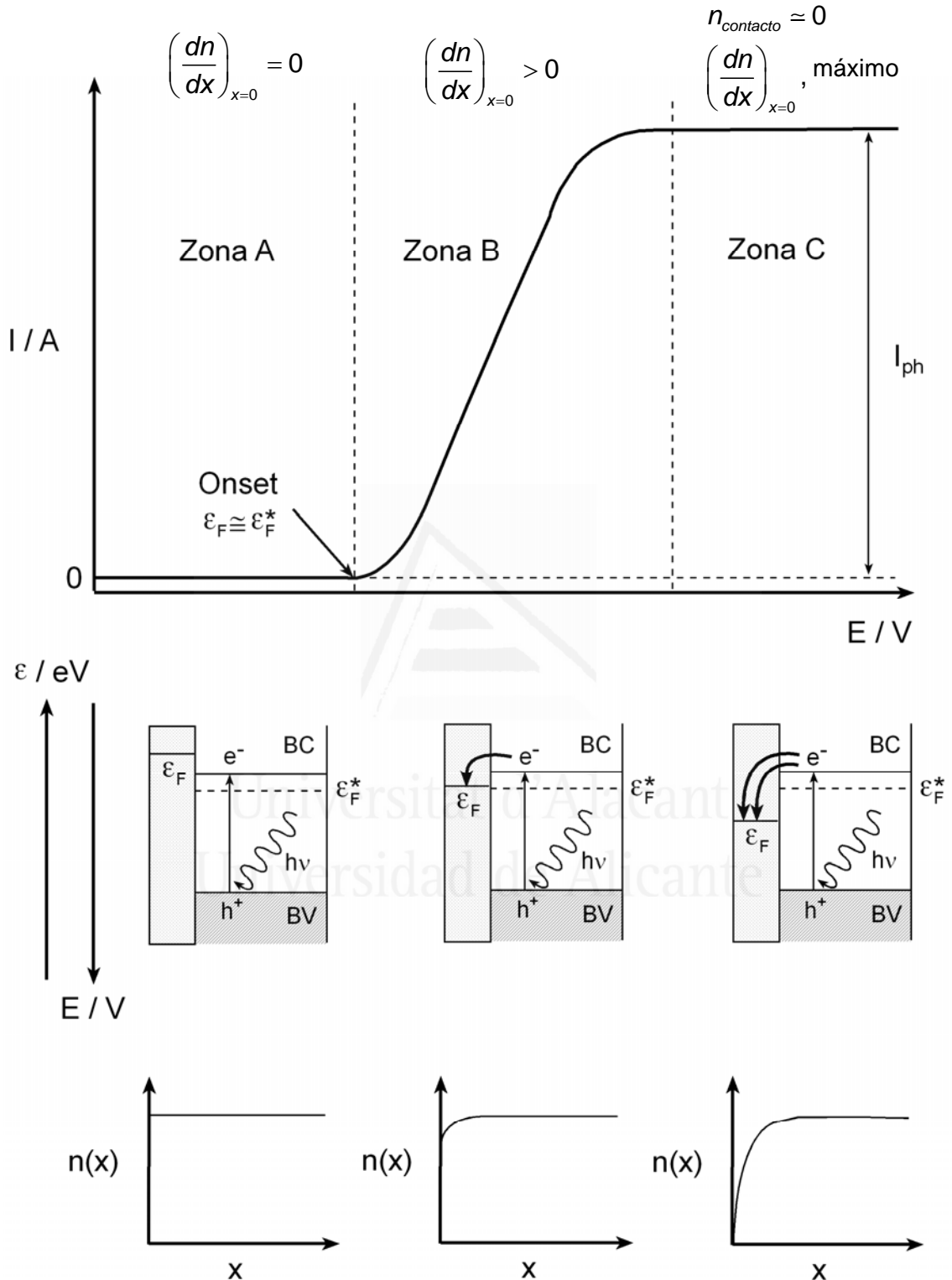


Figura 1.12 Esquema de la curva fotocorriente-potencial para un fotoánodo sobre el que se oxida el agua. Nótese que ϵ_F se refiere al nivel de Fermi del sustrato conductor (FTO) y ϵ_F^* es el (pseudo)nivel de Fermi (para los electrones) del óxido semiconductor bajo iluminación.

En la parte inferior de la Fig. 1.12, aparecen representados esquemáticamente la variación en la concentración de electrones con la distancia en el film, a medida que se va variando el potencial aplicado. El potencial aplicado afecta a la concentración de electrones en el contacto, y a través de ésta a $\left(\frac{dn}{dx}\right)_{\text{contacto}}$ y al valor de la fotocorriente.

En la región A no existe ninguna fuerza impulsora que haga circular a los electrones, puesto que éstos no pueden pasar al sustrato conductor. Predomina, por tanto, la recombinación. En la región B, empieza a haber paso de electrones al sustrato pero con una concentración en el contacto relativamente elevada, y un gradiente relativamente pequeño. A mayor potencial aplicado, menor es la concentración de electrones en el contacto y mayor el gradiente. Finalmente, en la región C, la concentración de electrones fotogenerados en el contacto es prácticamente nula y la corriente no depende del potencial (límite de difusión).

1.4.4. Foelectroquímica de electrodos nanocristalinos en medio acuoso.

Como se mencionó anteriormente (sección 1.3.3), la principal ventaja de la fotoelectrocatalisis sobre la catálisis heterogénea estriba en la disminución de la recombinación por aplicación de un potencial suficientemente alto, así como en la posibilidad de trabajar en ausencia de oxígeno o de otro oxidante. Por otra parte, el principal interés de carácter fundamental de la fotoelectroquímica (en el contexto de la fotocatalisis heterogénea) es que se puede medir la velocidad neta de transferencia de carga interfacial (densidad de corriente) de forma fácil y precisa, y que es posible individualizar el estudio de los procesos anódico y catódico. El punto en el que la densidad de corriente anódica y catódica (cambiada de signo) son iguales, nos indica una estimación de la corriente local que podría esperarse del fotocatalizador en condiciones similares, pero en corto circuito.

El estudio de los electrodos semiconductores nanocristalinos se vio incentivado por el desarrollo de células fotovoltaicas de naturaleza electroquímica (células de colorante) a principios de los noventa.²⁴³ Sin embargo, estos estudios se refieren a la sensibilización del semiconductor con un colorante (sección 1.3.2.c), no produciéndose la propia fotoexcitación del semiconductor y la generación de huecos en el mismo. Estudios fotoelectroquímicos de sistemas semiconductor/disolución acuosa con fines descontaminativos aparecieron poco después. Destaca a este respecto el trabajo pionero desarrollado por el grupo de Kamat.²⁴⁴

La fotoelectroquímica de sistemas nanocristalinos en contacto con disoluciones acuosas ha tomado dos vertientes claramente diferenciadas: una de carácter más práctico, que estudia el uso de los electrodos nanocristalinos con fines de descontaminación o degradación de moléculas tóxicas (fotoelectrocatalisis), y otra vertiente más fundamental, que estudia el mecanismo de transferencia y transporte de carga en el electrodo bajo diferentes condiciones.

A continuación, se repasan algunos trabajos relevantes sobre sistemas nanocristalinos. Desde un punto de vista práctico, se han estudiado las condiciones óptimas para la degradación de ciertas moléculas orgánicas. En la mayoría de los casos, se ha empleado el TiO_2 como fotocatalizador, aunque también se han hecho estudios con otros catalizadores, como el WO_3 .

Sobre óxido de titanio, se ha estudiado el efecto del pH y el potencial aplicado sobre la velocidad de oxidación del ácido fórmico.²⁴⁵ Además se estudiaron los factores cinéticos de los que depende el buen funcionamiento de un fotorreactor usando como contaminantes modelo el ácido fórmico y el oxálico.²⁴⁶ Por otra parte, se ha estudiado la degradación del ácido sulfosalicílico²⁴⁷ o la fotooxidación del cloruro a cloro molecular usando TiO_2 dopado y sin dopar con metales.²⁴⁸ También se ha estudiado: la degradación de 4-clorofenol,²⁴⁹ la fotooxidación del rojo congo²⁵⁰ o del ácido húmico²⁵¹ con electrodos Ti/TiO_2 . Empleando óxido de titanio dopado con N, se ha investigado la oxidación de ácido fórmico, yoduro, hidroquinona y tiocianato.²⁵² Se ha comparado el comportamiento fotoelectroquímico de electrodos con nanohilos²⁵³ y nanopartículas de rutilo, estudiando la oxidación de ácido fórmico y metanol.²⁵⁴ Recientemente, con el empleo de nanotubos de TiO_2 , se ha estudiado su actividad en el visible, comprobándose que se incrementaba conforme lo hace la longitud de los nanotubos.²⁵⁵

Sobre óxido de wolframio, Hepel y Luo^{256,257} estudiaron la degradación del colorante NBB. También se ha comprobado el efecto del método de síntesis sobre las propiedades fotocatalíticas de películas finas.²⁵⁸ Monllor-Satoca y col.²⁵⁹ estudiaron la degradación de HCOOH , mientras que Waldner y col.²⁶⁰ elucidaron la oxidación del ácido oxálico. Cabe señalar que se han estudiado otros óxidos como por ejemplo el ZnO ,²⁶¹ analizándose la degradación del naranja de metilo.

Por otra parte, desde un punto de vista fundamental, se ha estudiado el proceso de transferencia de carga en diferentes sistemas. Así, mediante espectroscopía de fotocorriente de intensidad modulada, se ha analizado la transferencia electrónica de la oxidación del ácido sulfosalicílico sobre óxido de titanio,²⁶² o la fotodescomposición de etanol sobre anatasa.²⁶³ También se ha modelizado cinéticamente la fotooxidación de metanol y ácido fórmico sobre TiO₂ nanocristalino.²⁶⁴ Nakato y col. han propuesto un mecanismo para la fotooxidación de agua, metanol y ácido fórmico sobre anatasa dopada con C.²⁶⁵ Recientemente, se ha estudiado la naturaleza electroquímica de las trampas superficiales, empleando electrodos nanocristalinos, monocristalinos y con nanocables.^{125,126}

También se ha tratado de modelizar el mecanismo general de transporte electrónico en electrodos mesoporosos iluminados y se han obtenido las expresiones explícitas para la eficiencia cuántica de un electrodo nanocristalino.^{266,267} Se ha concluido que el transporte electrónico ocurre como un proceso de difusión con atrapamiento-desatrapamiento de los electrones en los estados de la banda prohibida.^{268,269} Se ha analizado el origen de la fuerza impulsora que lleva los electrones hacia el contacto eléctrico.²⁷⁰ También se ha estudiado y modelizado el transporte electrónico en oscuridad.²⁷¹ Con el empleo de transitorios de fotocorriente y electrodos nanocristalinos de ZnO,²⁷² se han podido estudiar las propiedades de transporte de éstos.

Como podemos comprobar, se ha realizado una investigación extensa con estos sistemas, pero que está lejos de cerrarse, ya que aún quedan muchos aspectos fundamentales que clarificar para entender el comportamiento de las capas nanocristalinas.

1.5. Referencias

- ¹ Y. V. Pleskov, Y. Y. Gurevich, *Semiconductor Photoelectrochemistry*, **1986**, Consultants Bureau.
- ² E. Becquerel, *Compt. Rend.*, **1839**, 9, 145.
- ³ V. I. Veselovsky, *Zh. Fiz. Khim.*, **1946**, 20, 1948.
- ⁴ W. H. Brattain, C. G. B. Garrett, *Bell System Techn. J.*, **1955**, 34, 129.
- ⁵ H. Gerischer, *J. Electrochem. Soc.*, **1966**, 113, 1174.
- ⁶ A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **1972**, 238, 37.
- ⁷ C. A. Koval, J. N. Howard, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 411.
- ⁸ M. A. Blesa (editor), *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Usos de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas*, **2001**, Red CYTED VIII-G.
- ⁹ T. Lana-Villarreal, *Tesis doctoral*, **2004**, Université de Poitiers, Universidad de Navarra.
- ¹⁰ U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.*, **2003**, 48, 53.
- ¹¹ A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.*, **2008**, 63, 515.
- ¹² H. Zhang, J. F. Banfield, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 2073.
- ¹³ H. Zhang, J. F. Banfield, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 3481.
- ¹⁴ M. P. Finnegan, H. Zhang, J. F. Banfield, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 1962.
- ¹⁵ A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 735.
- ¹⁶ A. T. Paxton, L. Thiên-Nga, *Phys. Rev. B*, **1998**, 57, 1579.
- ¹⁷ R. Rodríguez, M. A. Blesa, A. E. Regazzoni, *J. Colloid Interf. Sci.*, **1996**, 177, 122.
- ¹⁸ D. Monllor-Satoca, L. Borja, A. Rodes, R. Gómez, P. Salvador, *Chem. Phys. Chem.*, **2006**, 7, 2540.
- ¹⁹ C. G. Granqvist, *Sol. En. Mat. & Sol. Cells*, **2000**, 60, 201.
- ²⁰ A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.*, **2008**, 63, 515.
- ²¹ M. Kaneko, I. Occurra, *Photocatalysis. Science and Technology*, **2002**, Kodansha-Springer Verlag.
- ²² A. Mills, S. Le Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1997**, 108, 1.
- ²³ C.-M. Wang, A. Heller, H. Gerischer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 5230.
- ²⁴ H. Gerischer, A. Heller, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 5261.
- ²⁵ J. Schwitzgebel, J. G. Ekerdt, H. Gerischer, A. Heller, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 5633.
- ²⁶ H. Gerischer, A. Heller, *J. Electrochem. Soc.*, **1992**, 139, 113.
- ²⁷ C. Minero, *Catal. Today*, **1999**, 54, 205.
- ²⁸ M.X. Tan, R.E. Laibinis, S.T. Nguyen, J.M. Kesselman, C.E. Stanton, N.S. Lewis, *Prog. Inorg. Chem.*, **1994**, 41, 21.
- ²⁹ A. Islam, H. Sugihara, K. Hara, L.P. Singh, R. Katoh, M. Yanagida, Y. Takahashi, S. Murata, H. Arakawa, G. Fujihashi, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 5371.
- ³⁰ T. Lana-Villarreal, A. Rodes, J.M. Pérez, R. Gómez, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 12601.
- ³¹ A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 269.
- ³² W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 13669.
- ³³ W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, **1994**, 106, 1148.
- ³⁴ Y. Cao, W. Yang, W. Zhang, G. Liu, P. Yue, *New J. Chem.*, **2004**, 28, 218.
- ³⁵ T. A. Egerton, S. A. M. Kosa, P. A. Christensen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, 8, 398.
- ³⁶ S. Kim, S. J. Hwang, W. Choi, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 24260.
- ³⁷ S. Rengaraj, X. Z. Li, *J. Mol. Catal. A*, **2006**, 243, 60.
- ³⁸ S. Sato, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 123, 126.
- ³⁹ R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science*, **2001**, 293, 269.
- ⁴⁰ H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, *Chem. Lett.*, **2003**, 32, 772.
- ⁴¹ T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Tanaka, K. Asai, *Chem. Lett.*, **2003**, 32, 330.
- ⁴² T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Yamamoto, A. Miyashita, S. Tanaka, T. Sumita, K. Asai, *J. Appl. Phys.*, **2003**, 93, 5156.
- ⁴³ W. Zhao, W. Ma, C. Chen, J. Zhao, Z. Shuai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 4782.
- ⁴⁴ L. Lin, W. Lin, Y. Zhu, B. Zhao, Y. Xie, *Chem. Lett.*, **2005**, 34, 284.
- ⁴⁵ J. C. Yu, J. G. Yu, W. K. Ho, Z. T. Jiang, L. Z. Zhang, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 3808.

- 46 N. Nukumizu, J. Nunoshige, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, *Chem. Lett.*, **2003**, 32, 196.
- 47 D. Li, H. Haneda, N. K. Labhsetwar, S. Hishita, N. Ohashi, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 401, 579.
- 48 D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 2596.
- 49 I. Nakamura, N. Negishi, S. Kutsuna, T. Ihara, S. Sugihara, K. Takeuchi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2000**, 162, 205.
- 50 I. Nakamura, S. Sugihara, K. Takeuchi, *Chem. Lett.*, **2000**, 29, 1276.
- 51 I. Justicia, P. Ordejón, G. Canto, J. L. Mozos, J. Fraxedas, G. A. Battison, R. Gerbasi, A. Figueras, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 1399.
- 52 F. M. Hossain, G. E. Murch, L. Sheppard, J. Nowotny, *Solid State Ion.*, **2007**, 178, 319.
- 53 T. Ihara, M. Miyoshi, M. Ando, S. Sugihara, Y. Iriyama, *J. Mater. Sci.*, **2001**, V36, 4201.
- 54 H. Kituchi, M. Kitano, M. Takeuchi, M. Matsuoka, M. Anpo, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 5537.
- 55 J. H. Park, S. Kim, A. J. Bard, *NanoLett.*, **2006**, 6, 24.
- 56 S. Sakthivel, H. Kisch, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, **2003**, 42, 4908.
- 57 H. Chen, A. Nambu, W. Wen, J. Graciani, Z. Zhong, J. C. Hanson, E. Fujita, J. A. Rodríguez, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 1366.
- 58 Z. Lin, A. Orlov, R. M. Lambert, M. C. Payne, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 20948.
- 59 S. Livraghi, M. C. Paganini, E. Giamello, A. Selloni, C. D. Valentin, G. Pacchioni, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 15666.
- 60 C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, E. Giamello, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 11414.
- 61 M. Abdullah, G. K.-C. Low, R.W. Matthews, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 6820.
- 62 C.M. Wang, T.E. Mallouk, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 4276.
- 63 P. Calza, E. Pelizzetti, *Pure Appl. Chem.*, **2001**, 73, 1839.
- 64 C. Minero, G. Mariella, V. Maurino, E. Pelizzetti, *Langmuir*, **2000**, 16, 2632.
- 65 C. Minero, G. Mariella, V. Maurino, E. Pelizzetti, *Langmuir*, **2000**, 16, 8964.
- 66 V. Maurino, C. Minero, G. Mariella, E. Pelizzetti, *Chem. Commun.*, **2005**, 2627.
- 67 D. Vione, C. Minero, V. Maurino, M.E. Carlotti, T. Picatonotto, E. Pelizzetti, *App. Catal. B*, **2005**, 58, 79.
- 68 H. Park, W. Choi, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 4086.
- 69 M. Mrowetz, E. Selli, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, 7, 1100.
- 70 M. Mrowetz, E. Selli, *New J. Chem.*, **2006**, 30, 108.
- 71 M.I. Franch, J. Peral, X. Domènech, R.F. Howe, J.A. Ayllón, *Appl. Catal. B*, **2005**, 55, 105.
- 72 M.I. Franch, J. Peral, X. Domènech, J.A. Ayllón, *Chem. Commun.*, **2005**, 1851.
- 73 V. Maurino, C. Minero, E. Pelizzetti, G. Mariella, A. Arbezano, F. Rubertelli, *Res. Chem. Intermed.*, **2007**, 33, 319.
- 74 R.R. Ozer, J.L. Ferry, *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, 35, 3242.
- 75 H. Park, W. Choi, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 3885.
- 76 D. Li, Y. Guo, C. Hu, C. Jiang, E. Wang, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 207, 181.
- 77 S. Kim, H. Park, W. Choi, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 6402.
- 78 H. Park, W. Choi, *Catal. Today*, **2005**, 101, 291.
- 79 P. Kormali, A. Troupis, T. Triantis, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, *Catal. Today*, **2007**, 124, 149.
- 80 Y. Guo, C. Hu, *J. Molec. Catal. A: Chem.*, **2007**, 262, 136.
- 81 I.C. Cheon, M.S. Lee, H.K. Shim, Y.I. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2003**, 24, 1535.
- 82 X. Chen, S. S. Mao, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 2891.
- 83 A. Giraudeau, F-R F. Fan, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 5137.
- 84 R. Dabestani, A.J. Bard, A. Campion, A. Fox, T.E. Mallouk, S.E. Webber, J.M. White, *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 1872.
- 85 S.A. Trammell, J.A. Moss, J.C. Yang, B.M. Nakhle, C.A. Slate, F. Odobel, M. Sykora, B.W. Erickson, T.J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 3665.
- 86 J. He, J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka, N. Serpone, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 9027.
- 87 D. Chatterjee, A. Mahata, *App. Catal. B*, **2001**, 33, 119.
- 88 J. Moser, S. Punehihewa, P.P. Infelta, M. Grätzel, *Langmuir*, **1991**, 7, 3012.
- 89 A.E. Regazzoni, P. Mandelbaum, M. Matsuyoshi, S. Schiller, S.A. Bilmes, M.A. Blesa, *Langmuir*, **1998**, 14, 868.

- 90 J. He, G. Benko, F. Korodi, T. Polivka, R. Lomoth, B. Akermark, L. Sun, A. Hagfeldt, V. Sundström, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 124, 4922.
- 91 H. Ross, J. Bendig, S. Hecht, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1994**, 33, 475.
- 92 M. Styliadi, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, *App. Catal. B: Environ.*, **2004**, 47, 189.
- 93 J. Lobedank, E. Bellmann, J., Bendig, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1997**, 108, 89.
- 94 Y. Cho, W. Choi, C-H. Lee, T. Hyeon, H-I. Lee, *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, 35, 966.
- 95 E. Bae, W. Choi, *Environ. Sci. Technol.*, **2003**, 37, 147.
- 96 Y. Cho, H. Kyung, W. Choi, *App. Catal. B: Environ.*, **2004**, 52, 23.
- 97 G. C. C. Yang, S-W. Chan, *J. Nanopart. Res.*, **2009**, 11, 221.
- 98 D. Chatterjee, A. Mahata, *App. Catal. B: Environ.*, **2001**, 33, 119.
- 99 D. Chatterjee, A. Mahata, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2004**, 165, 19.
- 100 D. Chatterjee, A. Mahata, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2002**, 153, 199.
- 101 D. Chatterjee, S. Dasgupta, N. N. Rao, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2006**, 90, 1013.
- 102 J. Moon, C. Y. Yun, K-W. Chung, M-S. Kang, J. Yi, *Catal. Today*, **2003**, 87, 77.
- 103 A. Henglein, *Chem. Rev.*, **1989**, 89, 1861.
- 104 A. Zaban, O.I. Micic, B.A. Gregg, A.J. Nozik, *Langmuir*, **1998**, 14, 3153.
- 105 A.J. Nozik, R. Memming, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 13061.
- 106 A. L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 735.
- 107 G. Schmidt (ed.), *Nanoparticles. From theory to application*, **2004**, Wiley-VCH Verlag GmbH (Weinheim).
- 108 A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1997**, 101, 1562.
- 109 L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, **1983**, 79, 5566.
- 110 L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, **1984**, 80, 4403.
- 111 J. M. Nedeljkovic, M. T. Nenadovic, O. I. Micić, A. J. Nozik, *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 12.
- 112 P. V. Kamat, *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 267.
- 113 R. Plass, S. Pelet, J. Krueger, M. Grätzel, U. Bach, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 7578.
- 114 C. L. Torres-Martínez, R. Kho, O. I. Mian, R. K. Mehra, *J. Colloid Interface Sci.*, **2001**, 240, 525.
- 115 J. M. Nedeljković, M. T. Nenadović, O. I. Mičić, A. J. Nozik, *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 12.
- 116 M. Anpo, T. Shima, S. Kodama, Y. Kubokawa, *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 4305.
- 117 Y. Nosaka, N. Ohta, H. Miyama, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 3752.
- 118 A. J. Hoffman, H. Yee, G. Mills, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 5540.
- 119 A. J. Hoffman, G. Mills, H. Yee, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 5546.
- 120 A. J. Hoffman, E. R. Carraway, M. R. Hoffmann, *Env. Sci. Technol.*, **1994**, 28, 776.
- 121 M. K. I. Senevirathna, P. K. D. D. P. Pitigala, K. Tennakone, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2005**, 171, 257.
- 122 C. Radhakrishnan, M. K. F. Lo, M. V. Warriar, M. A. Garcia-Garibay, H. G. Monbouquette, *Langmuir*, **2006**, 22, 5018.
- 123 B. I. Ipe, C. M. Niemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 504.
- 124 T. Berger, T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, R. Gómez, *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, 447, 91.
- 125 T. Berger, T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, R. Gómez, *J. Phys. Chem. C.*, **2007**, 111, 9936.
- 126 T. Berger, T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, R. Gómez, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 15920.
- 127 N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 5851.
- 128 K. Rajeshwar, N. R. de Tacconi, C. R. Chenthamarakshan, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 2765.
- 129 T. Lana-Villarreal, R. Gómez, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 414, 489.
- 130 T. Lana-Villarreal, R. Gómez, *Electrochem. Comm.*, **2005**, 7, 1218.
- 131 N. Chandrasekharan, P.V. Kamat, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 10851.
- 132 A. Sclafani, J.-M. Herrmann, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1998**, 113, 181.
- 133 U. Sieron, D.W. Bahnemann, J.J. Testa, D. Rodríguez, M.I. Litter, N. Bruno, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2002**, 148, 247.
- 134 F.B. Li, X.Z. Li, *Chemosphere*, **2002**, 48, 1103.
- 135 M.R.V. Sahyun, N. Serpone, *Langmuir*, **1997**, 13, 5082.
- 136 F. Zhang, N. Guan, Y. Li, X. Zhang, J. Chen, H. Zeng, *Langmuir*, **2003**, 19, 8230.
- 137 P.D. Cozzoli, R. Comparelli, E. Fanizza, M.L. Curri, A. Agostiano, D. Laub, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 3868.
- 138 V. Subramanian, E. Wolf, P.V. Kamat, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 11439.

- 139 G. Mele, R. del Sole, G. Vasapollo, E. García-López, L. Palmisano, M. Schiavello, *J. Catal.*, **2003**, 217, 354.
- 140 A. di Paola, E. García-López, G. Marci, C. Martin, L. Palmisano, V. Rives, A.M. Venezia, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2004**, 48, 223.
- 141 M. Anpo, M. Takeuchi, *J. Catal.*, **2003**, 216, 505.
- 142 M.D. Driessen, V.H. Grassian, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 1026.
- 143 P.V. Kamat, M. Flumiani, A. Dawson, *Colloid Surface A*, **2002**, 202, 269.
- 144 K. Vinodgopal, P.V. Kamat, *Environ. Sci. Technol.*, **1995**, 29, 841.
- 145 M. Neumann-Spallart, *Chimia*, **2008**, 61, 806.
- 146 T.A. Egerton, P.A. Christensen, S.A.M. Kosa, B. Onoka, J.C. Harper, J.R. Tinlin, *Int. J. Environ. Poll.*, **2006**, 27, 2.
- 147 A. Sinha, *Bull. Mat. Sci.*, **1988**, 10, 277.
- 148 J.O'M. Bockris, R.C. Kainthla, *Int. J. Hydrogen Energy*, **1988**, 13, 375.
- 149 S.U.M. Khan, *App. Phys. Comm.*, **1986**, 6, 1.
- 150 C.A. Martínez-Huitle, E. Brillas, *App. Cat. B: Environ.*, **2009**, 87, 105.
- 151 L.E. Fraga, M.A. Anderson, M.L.P.M.A. Beatriz, F.M.M. Paschoal, L.P. Romao, M.V.B. Zanoni, *Electrochim. Acta*, **2009**, 54, 2069.
- 152 B. Liu, L. Wen, X. Zhao, *Progress in Organic Coatings*, **2009**, 64, 120.
- 153 S. Nissen, B.D. Alexander, I. Dawood, M. Tillotson, R.P.K. Wells, D.E. Macphee, K. Killham, *Environ. Poll.*, **2008**, 157, 72.
- 154 M.E. Osugi, M.V.B. Zanoni, C.R. Chenthamarakshan, N.R. de Tacconi, G.A. Woldemariam, S.S. Mandal, K. Rajeshwar, *J. Adv. Oxid. Technol.*, **2008**, 11, 425.
- 155 W. Liu, X. Quan, Q. Cui, M. Ma, S. Chen, Z-J. Wang, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **2008**, 71, 267.
- 156 L.G. Devi, N. Kottam, *Pol. J. Chem.*, **2007**, 81, 1819.
- 157 G. Li, T. An, X. Nie, G. Sheng, X. Zeng, J. Fu, Z. Lin, E.Y. Zeng, *Environ. Toxicol. Chem.*, **2007**, 26, 416.
- 158 X. Zhao, T. Xu, W. Yao, C. Zhang, Y. Zhu, *App. Catal. B: Environ.*, **2007**, 72, 92.
- 159 L.C. Macedo, D.A.M. Zaia, G.J. Moore, H. de Santana, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2006**, 185, 86.
- 160 G. Li, T. An, J. Chen, G. Sheng, J. Fu, F. Chen, S. Zhang, H. Zhao, *J. Hazard. Mat.*, **2006**, 138, 392.
- 161 T.A. Egerton, H. Purnama, S. Purwajanti, M. Zafar, *J. Adv. Oxid. Tech.*, **2006**, 9, 79.
- 162 Y-F. Su, T-C. Chou, *Z. Natur. B: Chem. Sci.*, **2006**, 60, 1158.
- 163 Y.B. Xie, X.Z. Li, *Mat. Chem. Phys.*, **2005**, 95, 39.
- 164 M. Li, L. Xiong, Y. Chen, N. Zhang, Y. Zhang, H. Yin, *Sci. China B: Chem.*, **2005**, 48, 297.
- 165 P.A. Carneiro, M.E. Osugi, J.J. Sene, M.A. Anderson, M.V. Boldrin-Zanoni, *Electrochim. Acta*, **2004**, 49, 3807.
- 166 X. Yan, H. Shi, D. Wang, *Kor. J. Chem. Eng.*, **2003**, 20, 679.
- 167 H. Selcuk, J.J. Sene, H.Z. Sarikaya, M. Bekbolet, M.A. Anderson, *Wat. Sci. Technol.*, **2004**, 49, 153.
- 168 H-L. Liu, D. Zhou, X-Z. Li, P-T. Yue, *J. Environ. Sci. (China)*, **2003**, 15, 595.
- 169 H. Selcuk, J.J. Sene, M.A. Anderson, *J. Chem. Technol. Biotech.*, **2003**, 78, 979.
- 170 M. Quintana, E. Ricra, J. Rodríguez, W. Estrada, *Cat. Today*, **2002**, 76, 141.
- 171 F-B. Li, X-Z. Li, Y-H. Kang, X-J. Li, *J. Environ. Sci. Health A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.*, **2002**, A37, 623.
- 172 R.J. Candal, W.A. Zeltner, M.A. Anderson, *J. Adv. Oxid. Technol.*, **1998**, 3, 270.
- 173 D.H. Kim, M.A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.*, **1994**, 28, 479.
- 174 A. Ennaoui, H. Tributsch, *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.*, **1986**, 204, 185.
- 175 S. Meshitsuka, K. Tamaru, *J. Chem. Soc. Faraday Transact. 1*, **1977**, 73, 236.
- 176 S. Nissen, B.D. Alexander, I. Dawood, M. Tillotson, R.P.K. Wells, D.E. Macphee, K. Killham, *Environ. Poll.*, **2009**, 157, 72.
- 177 M. Szklarczyk, J.O'M. Bockris, *App. Phys. Lett.*, **1983**, 42, 1035.
- 178 M. Szklarczyk, J.O'M. Bockris, *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 1808.
- 179 K.R. Thampi, T.V. Reddy, V. Ramakrishnan, J.C. Kuriacose, *Electrochim. Acta*, **1983**, 28, 1869.
- 180 J.O'M. Bockris, S.U.M. Khan, O.J. Murphy, M. Szklarczyk, *Int. J. Hydrogen Energy*, **1984**, 9, 243.
- 181 A.Q. Contractor, J.O'M. Bockris, *Electrochim. Acta*, **1987**, 32, 121.

- 182 N. Alonso-Vante, H. Colell, H. Tributsch, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 8261.
 183 N. Alonso-Vante, H. Tributsch, *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, 145, 216.
 184 G. Waldner, J. Krysa, *Electrochim. Acta*, **2005**, 50, 4498.
 185 H. Selcuk, M.A. Anderson, *Desalination*, **2005**, 176, 219.
 186 Y-L. Jiang, H-L. Liu, Q-H. Wang, Z-H. Jiang, *J. Environ. Sci. (China)*, **2006**, 18, 158.
 187 W.Y. Gan, H. Zhao, R. Amal, *App. Catal. A: General*, **2009**, 354, 8.
 188 N. Lu, S. Chen, H. Wang, X. Quan, H. Zhao, *J. Solid State Chem.*, **2008**, 181, 2852.
 189 H. Sun, H. Liu, J. Ma, X. Wang, B. Wang, L. Han, *J. Hazard. Mat.*, **2008**, 156, 552.
 190 J. Qu, X. Zhao, *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, 42, 4934.
 191 H. Zhang, H. Zhao, S. Zhang, X. Quan, *ChemPhysChem*, **2008**, 9, 117.
 192 Y. Su, S. Han, X. Zhang, X. Chen, L. Lei, *Mat. Chem. Phys.*, **2008**, 110, 239.
 193 W.Y. Gan, M.W. Lee, R. Amal, H. Zhao, K. Chiang, *J. App. Electrochem.*, **2008**, 38, 703.
 194 J. Li, N. Lu, X. Quan, S. Chen, Z. Huimin, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2008**, 47, 3804.
 195 P.S. Shinde, S.B. Sadale, P.S. Patil, P.N. Bhosale, A. Brueger, M. Neumann-Spallart, C.H. Bhosale, *Sol. Ener. Mat. Sol. Cells*, **2008**, 92, 283.
 196 Y. Xie, L. Zhou, H. Huang, *App. Cat. B: Environ.*, **2007**, 76, 15.
 197 M. Aizawa, J.M. Buriak, *Chem. Mat.*, **2007**, 19, 5090.
 198 X.F. Cheng, W.H. Leng, D.P. Liu, J.Q. Zhang, C.N. Cao, *Chemosphere*, **2007**, 68, 1976.
 199 C. He, X.Z. Li, N. Graham, Y. Wang, *App. Cat. A: General*, **2006**, 305, 54.
 200 C. He, Y. Xiong, D. Shu, X. Zhu, X. Li, *Thin Solid Films*, **2006**, 503, 1.
 201 T.A. Egerton, M. Janus, A.W. Morawski, *Chemosphere*, **2006**, 63, 1203.
 202 H. Selcuk, H.Z. Sarikaya, M. Bekbolet, M.A. Anderson, *Chemosphere*, **2006**, 62, 715.
 203 Z. Zainal, C.Y. Lee, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2006**, 37, 19.
 204 C. He, X. Li, Y. Xiong, X. Zhu, S. Liu, *Chemosphere*, **2005**, 58, 381.
 205 W. Siripala, A. Ivanovskaya, T.F. Jaramillo, S-H. Baeck, E.W. McFarland, *Sol. Ener. Mat. Sol. Cells*, **2003**, 77, 229.
 206 Y. Sun, C.J. Murphy, K.R. Reyes-Gil, E.A. Reyes-García, J.P. Lilly, D. Raftery, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2008**, 33, 5967.
 207 S. Ichikawa, *Int. J. Hydrogen Energy*, **1997**, 22, 675.
 208 S. Ichikawa, R. Doi, *Thin Solid Films*, **1997**, 292, 130.
 209 S. Ichikawa, R. Doi, *Catal. Today*, **1996**, 27, 271.
 210 M. Szklarczyk, J.O'M. Bockris, *Int. J. Hydrogen Energy*, **1984**, 9, 831.
 211 J.O'M. Bockris, M. Szklarczyk, A.Q. Contractor, S.U.M. Khan, *Int. J. Hydrogen Energy*, **1984**, 9, 741.
 212 N. Baram, D. Starosvetsky, J. Starosvetsky, M. Ephsteon, R. Armon, Y. Ein-Eli, *Electrochim. Acta*, **2009**, 54, 3381.
 213 T. Stempel, M. Aggour, K. Skorupska, A. Muñoz, H-J. Lewerenz, *Electrochem. Comm.*, **2008**, 10, 1184.
 214 Y. Xu, Y. He, X. Cao, D. Zhong, J. Jia, *Env. Sci. Technol.*, **2008**, 42, 2612.
 215 T. An, Y. Xiong, G. Li, X. Zhu, G. Sheng, J. Fu, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2006**, 181, 158.
 216 T.A. Egerton, S.A.M. Kosa, P.A. Christensen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, 8, 398.
 217 T.C. An, W.B. Zhang, G.Y. Li, J.M. Fu, G.Y. Sheng, *Chin. Chem. Lett.*, **2004**, 15, 455.
 218 T. An, Y. Xiong, G. Li, C. Zha, X. Zhu, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2002**, 152, 155.
 219 S. Ichikawa, *Energy Conversion and Management*, **1995**, 36, 613.
 220 N. Sato, *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*, **1998**, Elsevier Science.
 221 S. R. Morrison, *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*, **1980**, Plenum Press.
 222 H. Gerischer, *Surf. Sci.*, **1969**, 18, 97.
 223 J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, vol. 2, **1970**, Plenum-Rosetta
 224 H. Gerischer, *Electrochimica Acta*, **1990**, 35, 1677.
 225 T. Yoshihara, R. Katoh, A. Furube, Y. Tamaki, M. Murai, K. Hara, S. Murata, H. Arakawa, M. Tachiya, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 3817.
 226 M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 69.
 227 M. A. Butler, *J. Appl. Phys.*, **1977**, 48, 1914.
 228 W. W. Gärtner, *Phys. Rev.*, **1959**, 116, 84.
 229 J. J. Kelly, D. Vanmaekelbergh, *Electrochim. Acta*, **1998**, 43, 2773.

- 230 (a) A. Hagfeldt, M. Graetzel, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 49; (b) A. Hagfeldt, H. Lindström, S. Södergren, S.-E. Lindquist, *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, 381, 39.
- 231 L. M. Peter, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 6601.
- 232 N. Kopidakis, E. A. Schiff, N.-G. Park, J. Van de Lagemaat, A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 3930.
- 233 S. Nakade, S. Lambe, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 9150.
- 234 S. Nakade, S. Lambe, M. Matsuda, Y. Saito, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *Physica E*, **2002**, 14, 210.
- 235 S. Lambe, S. Nakade, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 2967.
- 236 J. Bisquert, V. S. Vilhrenko, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 2313.
- 237 N. W. Duffy, L. M. Peter, K. G. U. Wijayantha, *Electrochem. Comm.*, **2000**, 2, 262.
- 238 A. C. Fisher, L. M. Peter, E. A. Ponomarev, A. B. Walker, K. G. U. Wijayantha, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 949.
- 239 L. Dloczik, O. Ieperuma, I. Lauerma, L. M. Peter, E. A. Ponomarev, G. Redmond, N. J. Shaw, I. Uhlendorf, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 10281.
- 240 S.-E. Lindquist, B. Finnström, L. Tegnér, *J. Electrochem. Soc.*, **1983**, 130, 351.
- 241 S. Södergren, A. Hagfeldt, J. Olsson, S.-E. Lindquist, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 5552.
- 242 T. Lana-Villarreal, R. Gómez, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 414, 489.
- 243 B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **1991**, 353, 737.
- 244 K. Vinodgopal, S. Hotchandani, V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 9040.
- 245 R. J. Candal, W. A. Zeltner, M. A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, 34, 3443.
- 246 T. A. McMurray, J. A. Byrne, P. S. M. Dunlop, J. G. M. Winkelman, B. R. Eggins, E. T. McAdams, *App. Catal. A: Gen.*, **2004**, 262, 105.
- 247 H. Liu, S. Cheng, M. Wu, H. Wu, J. Zhang, W. Li, C. Cao, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, 7016.
- 248 M. V. B. Zanoni, J. J. Sene, H. Selcuk, M. A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.*, **2004**, 38, 3203.
- 249 J. Rodríguez, M. Gómez, S.-E. Lindquist, C. G. Granqvist, *Thin Solid Films*, **2000**, 360, 250.
- 250 X. Z. Li, H. L. Liu, P. T. Yue, Y. P. Sun, *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, 34, 4401.
- 251 X. Z. Li, F. B. Li, C. M. Fan, Y. P. Sun, *Water Research*, **2002**, 36, 2215.
- 252 R. Beranek, B. Neumann, S. Sakthivel, M. Janczarek, T. Dittrich, H. Tributsch, H. Kisch, *Chem. Phys.*, **2007**, 339, 11.
- 253 T. Berger, T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, R. Gómez, *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, 447, 91.
- 254 T. Berger, T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, R. Gómez, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 15920.
- 255 R. Benarek, J. M. Macak, M. Gärtner, K. Meyer, P. Schmuki, *Electrochim. Acta*, **2009**, 54, 2640.
- 256 M. Hepel, J. Luo, *Electrochim. Acta*, **2001**, 47, 729.
- 257 J. Luo, M. Hepel, *Electrochim. Acta*, **2001**, 46, 2913.
- 258 N. S. Gaikwad, G. Waldner, A. Brüger, A. Belaidi, S. M. Chaqour, M. Neumann-Spallart, *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, 152 (5), 411.
- 259 D. Monllor-Satoca, L. Borja, A. Rodes, R. Gómez, P. Salvador, *ChemPhysChem*, **2006**, 7, 2540.
- 260 G. Waldner, A. Brüger, N. S. Gaikwad, M. Neumann-Spallart, *Chemosphere*, **2007**, 67, 779.
- 261 M. Quintana, E. Ricra, J. Rodríguez, W. Estrada, *Catal. Today.*, **2002**, 76, 141.
- 262 H. Liu, X. Z. Li, Y. J. Leng, W. Z. Li, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 8988.
- 263 O. A. Semenikhin, V. E. Kazarinov, L. Jiang, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Langmuir*, **1999**, 15, 3731.
- 264 I. Mora-Seró, T. Lana-Villarreal, J. Bisquert, A. Pitarch, R. Gómez, P. Salvador, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 3371.
- 265 L. Haimei, A. Imanishi, Y. Nakato, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 8603.
- 266 S. Södergren, A. Hagfeldt, J. Olsson, S.-E. Lindquist, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 5552.
- 267 J. J. Kelly, D. Vanmaekelbergh, *Electrochim. Acta*, **1998**, 43, 19-20, 2773.
- 268 P. E. de Jongh, D. Vanmaekelbergh, *Phys. Review Lett.*, **1996**, 77, 3427.
- 269 P. E. de Jongh, D. Vanmaekelbergh, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 2716.
- 270 D. Vanmaekelbergh, P. E. de Jongh, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 747.

²⁷¹ F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Seró, G. García-Belmonte, J. Bisquert, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 758.

²⁷² A. Solbrand, K. Kleis, S. Södergren, H. Lindstrom, S.-E. Lindquist, A. Hagfeldt, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2000**, *60*, 181.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo 2

Modelo Cinético Directo-Indirecto para Fotocatálisis Heterogénea

Capítulo 2. Modelo Cinético Directo-Indirecto para Fotocatálisis Heterogénea

2.1. *Introducción.*

2.2. *Naturaleza de las especies radicalarias fotogeneradas en superficie.*

2.3. *Transferencia de hueco directa e indirecta.*

2.4. *Dependencia del rendimiento cuántico con el flujo de fotones y la concentración del sustrato.*

2.4.1. Mecanismo Indirecto.

2.4.2. Mecanismo Directo.

2.4.2.a. Adsorción del reactivo en equilibrio.

2.4.2.b. Adsorción del reactivo fuera del equilibrio.

2.5. *Conclusiones.*

2.6. *Referencias.*

2.1. Introducción¹

El interés tecnológico y científico en la aplicación de la fotocatalisis heterogénea con suspensiones de partículas de TiO_2 ha crecido exponencialmente durante las últimas dos décadas, si lo asimilamos éste al número de publicaciones científicas sobre el tema. A pesar de su interés, aún no está claro el mecanismo detallado de los procesos fotocatalíticos, especialmente en lo que se refiere a las etapas iniciales involucradas en la reacción interfacial de los huecos y electrones fotogenerados. Es bien conocido que la transferencia interfacial de electrones de la banda de conducción al oxígeno disuelto, que actúa como principal aceptor de electrones, suele ser la etapa determinante de la velocidad para todo el proceso fotocatalítico.^{2,3} Con respecto a las reacciones de fotooxidación, se discute sobre si los huecos fotogenerados libres y deslocalizados en la banda de valencia (h^+) reaccionan directamente con el sustrato orgánico vía un mecanismo de transferencia directa (DT), o bien la fotooxidación ocurre vía un mecanismo de transferencia indirecta (IT) con intervención de radicales OH^\bullet fotogenerados ($[\text{Ti}-\text{OH}\cdots\bullet\text{O}-\text{Ti}]$), o alternativamente huecos atrapados en superficie, h_s^+).⁴ Ambos procesos pueden correlacionarse con los conocidos mecanismos de transferencia electrónica de esfera externa (IT) y esfera interna (DT). Aunque los mecanismos mediados por huecos libres o atrapados (radicales $=\text{O}^\bullet / =\text{OH}^\bullet$) son procesos diferentes, ambos conducen a una distribución de productos fotooxidados similar, lo que dificulta su distinción. Éste es el motivo por el que la naturaleza del mecanismo de transferencia de hueco interfacial es, en muchos casos, objeto de controversia.⁵ También está en discusión la localización espacial del proceso de fotooxidación. Se cree que la adsorción de los reactivos orgánicos disueltos reactivos sobre la superficie del TiO_2 es un pre-requisito necesario para la fotooxidación. Sin embargo, algunos autores sugieren que, en el caso de IT, la adsorción no es necesaria, en tanto en cuanto los radicales OH^\bullet fotogenerados puedan difundir hacia la disolución para reaccionar con las moléculas orgánicas.^{4,6} Igualmente, es plausible pensar en la posibilidad de que la reacción ocurra entre huecos atrapados y reductores no adsorbidos. Ya sea un pre-requisito o no, la existencia o ausencia de adsorción específica parece ser crítica.⁵

Muchos investigadores asumen en sus publicaciones que la velocidad de fotooxidación sigue un mecanismo clásico de Langmuir-Hinshelwood (LH),^{4, 7 - 10} asumiendo implícitamente con ello un equilibrio de adsorción/desorción de los

reactivos (isoterma de Langmuir), que se verifica no sólo en oscuridad sino también bajo iluminación.⁹ El modelo LH establece que la velocidad de fotooxidación, v_{ox} , depende de la concentración de reactivo, $[(RH_2)_{aq}]$, de acuerdo con la relación:

$$v_{ox} = \frac{k_{LH}K_L[(RH_2)_{aq}]}{1 + K_L[(RH_2)_{aq}]} \quad (2.1)$$

donde k_{LH} es la constante de velocidad aparente, y K_L es la constante de equilibrio de adsorción/desorción, independiente del flujo de fotones. De forma alternativa, se ha propuesto un análisis de pseudo-estado estacionario en el caso de que el equilibrio de adsorción/desorción se rompa bajo iluminación⁹

La aplicación del modelo LH para interpretar los datos cinéticos de fotocatálisis heterogénea, ha recibido la categoría de dogma para muchos autores.¹⁰ Una de las limitaciones del modelo LH reside en su incapacidad para definir una relación entre v_{ox} y el flujo de fotones Φ . Rapoport y col.¹¹ trataron de obtener esta relación mediante una aproximación de pseudo-estado estacionario, que condujo a la siguiente expresión:

$$v_{ox} = \frac{k_{abs}k_r\Phi[s][(RH_2)_{aq}]}{k_d + k_r[(RH_2)_{aq}]} \quad (2.2)$$

donde $[s]$ es la concentración de las especies oxidantes activas (huecos libres, h^+ , o atrapados, h_s^+), k_{abs} y k_d son las constantes de velocidad para la generación y el decaimiento de las especies fotoactivas, respectivamente, y k_r es la constante de velocidad para la reacción de h^+ y/o h_s^+ con las moléculas orgánicas disueltas, $(RH_2)_{aq}$. La ecuación (2.2) puede ser reducida a la ecuación (2.1) sustituyendo $k_{abs}\Phi[s]$ por k_{LH} , y k_r/k_d por K_L , aunque el sentido físico de $k_r/k_d = K_L$ es completamente distinto del significado dado por el tratamiento cinético LH.¹² Sin embargo, la ecuación (2.2) pertenece formalmente a un mecanismo tipo Eley-Rideal (ER), en el que se produce una reacción entre dos reactivos, uno adsorbido y el otro

en fase homogénea, y aparentemente predice una dependencia lineal de v_{ox} con Φ y, en consecuencia, un rendimiento cuántico independiente del flujo de fotones (definido éste como la relación entre la velocidad del proceso y el flujo de fotones).

Como alternativa al modelo LH, se ha desarrollado recientemente el modelo cinético Directo-Indirecto (DI) que está basado en el grado de interacción de las especies orgánicas disueltas con la superficie del semiconductor.¹³⁻¹⁵ En el caso de una interacción electrónica débil (ausencia de adsorción específica), el modelo DI establece que la transferencia interfacial de hueco transcurre exclusivamente vía un mecanismo indirecto (IT) adiabático, a través de huecos atrapados en superficie y moléculas de reactivo en disolución, localizadas en la doble capa eléctrica. Por otra parte, para el caso de una interacción electrónica fuerte (adsorción específica), la transferencia interfacial de hueco ocurre a través de un mecanismo mixto indirecto-directo (IT-DT), en el que IT prevalece para valores de Φ suficientemente bajos, mientras que DT prevalece para valores de Φ suficientemente altos.¹³ En contraste con el modelo LH, el modelo DI establece explícitamente la secuencia de eventos primarios que ocurren durante el proceso fotocatalítico, aportando un significado físico comprensible para las constantes cinéticas que aparecen en los procesos de transferencia de carga interfacial. Esto confiere al modelo la capacidad de predecir la influencia que diferentes modificaciones del fotocatalizador (como el dopado, el recubrimiento metálico o la adsorción específica de iones inorgánicos) pueden tener sobre su reactividad.

2.2. Naturaleza de las especies radicalarias fotogeneradas en superficie.¹⁶

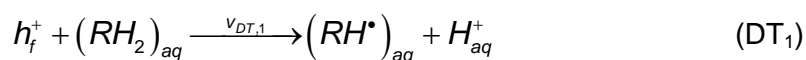
Existe el consenso de que el principal papel en fotocatalisis con TiO_2 lo juegan los radicales OH fotogenerados a través del atrapamiento de los huecos de la banda de valencia por las especies de agua adsorbidas en los átomos de Ti terminales. Sin embargo, esto contradice el hecho de que, como se deduce de los espectros UPS del agua adsorbida sobre TiO_2 (110), el borde superior de los niveles energéticos llenos de O 2p de las especies de agua adsorbidas está muy por debajo del borde inferior de la banda de valencia del TiO_2 , lo que implica que las moléculas de agua (y los grupos hidroxilo) adsorbidas en los átomos de Ti terminales no pueden ser fotooxidados con los huecos de la banda de valencia.^{16, 17} Aunque estos estudios se refieren a una superficie TiO_2 (110), la misma conclusión debería ser válida para otras facetas cristalinas. De hecho, la posición energética de los niveles electrónicos HOMO para

las moléculas de agua adsorbidas dependen principalmente de la interacción de los orbitales 3d de los átomos de Ti terminales con los orbitales 1b₁ del agua,¹⁶ interacción que está muy poco influenciada por la orientación cristalina. La consecuencia de este hecho es que la única especie oxidante primaria en las reacciones de fotocatalisis deben ser los huecos atrapados en los estados superficiales intrínsecos de oxígeno terminal ($O_s^{2-} + h^+ \rightarrow O_s^-(h_s^+)$), cuyos orbitales O 2p constituyen el borde superior de la banda de valencia en la superficie de TiO₂. Igualmente, se puede extender este razonamiento a los iones de oxígeno terminales protonados ($O_s^{2-} + H^+ \rightarrow (O^{2-} - H^+)_s$), que deben ser considerados como grupos hidroxilo superficiales de la red (estados superficiales intrínsecos) y que no se deben confundir con los iones hidroxilo adsorbidos sobre los átomos de Ti terminales (estados superficiales extrínsecos). Consecuentemente, la existencia de radicales OH libres en disolución acuosa como resultado de la desorción de radicales OH fotogenerados y adsorbidos, debe ser puesta en duda.

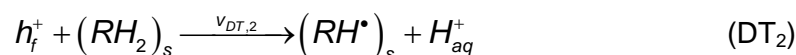
Mediante fotólisis instantánea con láser y resolución temporal, Bahnemann y col.¹⁸ han sido capaces de detectar dos tipos de huecos atrapados en superficie: huecos en trampas profundas, que tienen un tiempo de vida largo pero no son reactivos con especies adsorbidas específicamente, y trampas poco profundas en equilibrio térmico con los niveles energéticos superiores de la banda de valencia, y cuya reactividad es comparable a la de los huecos libres. Las trampas profundas de Bahnemann y col. pueden ser identificadas con los estados superficiales intrínsecos O_s^{2-} y/o $(O^{2-} - H^+)_s$.

2.3. Transferencia de hueco directa e indirecta.

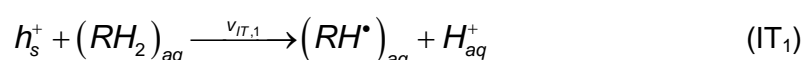
De acuerdo con el modelo DI, la transferencia interfacial de hueco ocurre según un mecanismo directo o indirecto. Por una parte, la transferencia directa (DT) de huecos libres en la banda de valencia pueden ocurrir o bien a especies $(RH_2)_{aq}$ disueltas, en ausencia de adsorción específica:



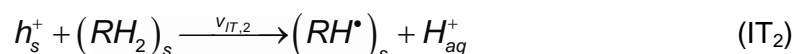
o hacia especies $(RH_2)_s$ adsorbidas específicamente:



Por otra parte, la transferencia indirecta (IT) de huecos atrapados en superficie también tiene lugar a través de, o bien especies $(RH_2)_{aq}$ disueltas:



o especies $(RH_2)_s$ enlazadas en superficie:



En ausencia de adsorción específica, la transferencia de hueco hacia especies disueltas de $(RH_2)_{aq}$ ocurre adiabáticamente; la velocidad de transferencia viene definida por el Modelo de Niveles Energéticos Fluctuantes, desarrollado por Marcus¹⁹ y aplicado por Gerischer^{20, 21} a la interfase semiconductor/electrolito. Este modelo predice que la constante de velocidad de transferencia de hueco (k_{ox}^{adb}) cumple que:

$$k_{ox}^{adb} \propto \exp \left[\frac{-(E_{red} - E_s)^2}{4\lambda kT} \right] \quad (2.3)$$

donde, como se muestra en el diagrama de energía de la Fig. 2.1, para DT, E_s representa la energía de los huecos libres en la banda de valencia ($E(h_f^+) \cong E_v$), mientras que para IT, E_s es la energía para los huecos atrapados en superficie ($E(h_s^+) \cong E_s$). E_{red} es la energía más probable para los niveles energéticos ocupados de $(RH_2)_{aq}$, y λ es la energía de reorganización (cuyo valor suele oscilar entre 0.5 y 1.0 eV, aunque también puede llegar a más de 2.0 eV en algunos casos²²). Debido al valor tan negativo de E_v para TiO_2 , excepto para especies en disolución

altamente reductoras, $(E_{red} - E_v)$ alcanza valores bastante altos (alrededor de 1.0 eV para el par redox CH_3OH/CH_3O^\bullet , si consideramos que $\lambda = 0.7$ eV),²³ lo que resulta en un valor de k_{ox}^{adb} extremadamente pequeño (ec. 2.3) y, en consecuencia, en una probabilidad despreciable de que ocurra una transferencia DT adiabática.

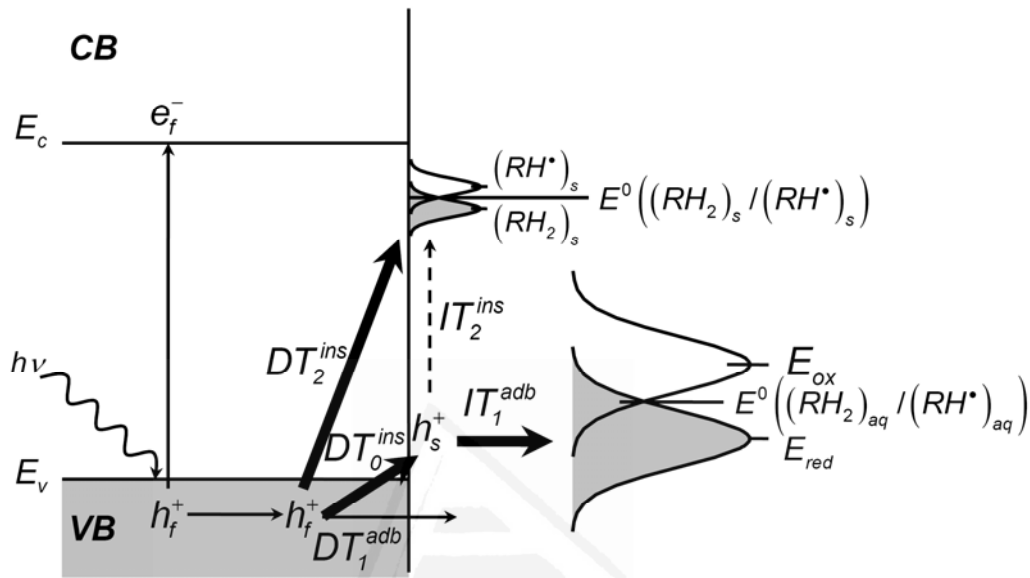


Figura 2.1 Diagrama de energía que muestra al TiO_2 y los niveles energéticos del electrolito, de acuerdo con el modelo de niveles energéticos fluctuantes de Marcus-Gerischer. Las flechas indican las reacciones de transferencia de carga interfacial, que pueden ser inelásticas (flechas verticales y/o oblicuas), o adiabáticas (flechas horizontales). Las transferencias de hueco h_f^+ directas hacia los niveles energéticos llenos de los estados superficiales intrínsecos de la banda prohibida, las moléculas de disueltas $(RH_2)_{aq}$ o los estados extrínsecos de la banda prohibida asociados con las especies de $(RH_2)_s$ enlazadas en la superficie, están representadas por DT_0^{ins} , DT_1^{adb} y DT_2^{ins} , respectivamente. Las transferencias indirectas de huecos h_s^+ hacia los niveles energéticos llenos de o bien $(RH_2)_s$ o bien $(RH_2)_{aq}$, vienen representadas por IT_2^{ins} y IT_1^{adb} , respectivamente. El mecanismo IT_2^{ins} está representado por medio de una flecha vertical rallada indicando que, en general, esta velocidad puede ser considerada despreciable (ver el texto). Las velocidades son proporcionales a la anchura de las flechas, de tal modo que la velocidad de IT_1^{adb} es mayor que la de DT_1^{adb} , ya que el solapamiento con los niveles del electrolito llenos es generalmente mayor para h_s^+ que para h_f^+ .

Con una interacción electrónica fuerte de las especies de reactivo con la superficie del semiconductor (adsorción específica en competición con la adsorción del agua), el mecanismo de transferencia de hueco hacia especies $(RH_2)_s$ es inelástico en vez de adiabático; el modelo de Marcus-Gerischer no se aplica y la constante de velocidad de transferencia de hueco cumple $k_{ox}^{ins} \propto \sigma \bar{c}$, donde \bar{c} es la velocidad térmica de los

huecos libres, y σ es la sección eficaz de captura de los huecos por parte de los estados superficiales llenos.^{24, 25} Éstos pueden ser intrínsecos, como aquellos asociados con los átomos superficiales del semiconductor, o extrínsecos, como corresponde con especies del electrolito adsorbidas en superficie. En este último caso, σ depende del grado de interacción electrónica entre el semiconductor y el reactivo. Dado que el término de energía de activación (término exponencial) de la ecuación 2.3 desaparece en este caso, v_{ox}^{ins} es generalmente mayor que v_{ox}^{adb} , excepto para los casos en los que $(E_{red} - E_s)$ es suficientemente pequeño. Como se muestra en el diagrama de energía de la Fig. 2.1, las reacciones de transferencia de hueco inelástico son (DT₂) y (IT₂), junto con las transferencias de huecos libres hacia estados superficiales intrínsecos y llenos. Por otra parte, las reacciones adiabáticas son (DT₁) y (IT₁).

La movilidad de las especies adsorbidas en la superficie de un óxido, como el TiO₂, es menor respecto a las adsorbidas sobre un metal, como el Ti, dado que la distancia Ti-Ti es mucho mayor que para el metal. El oxígeno actúa como una barrera de potencial que reduce la movilidad superficial. En consecuencia, asumiendo que tanto las especies h_s^+ como $(RH_2)_s$ son inmóviles en la superficie del semiconductor, el proceso redox (IT₂) debería ser altamente improbable, a menos que la densidad superficial de especies $(RH_2)_s$ sea muy alta (cercana a la monocapa), de tal forma que la distancia promedio $h_s^+ - (RH_2)_s$ sea del orden de unos pocos angstroms. En general, $v_0 \gg v_{DT_1}$, $v_{DT_2} \gg v_{DT_1}$ y $v_{DT_2} \gg v_{IT_1}$, debido a la existencia de un término exponencial de energía de reorganización para las reacciones (DT₁) y (IT₁). Nótese que en esta descripción, v_0 es la velocidad para el proceso de transferencia de hueco libre hacia los niveles llenos de los estados superficiales extrínsecos (proceso DT₀).

En el caso de adsorción específica, la transferencia directa inelástica (reacción (DT₂)) coexiste necesariamente con la transferencia indirecta adiabática (reacción (IT₁)). Sólo cuando $E_{red} \approx E_v$, es decir, para especies $(RH_2)_{aq}$ muy reductoras, es posible que $v_{DT,2} \approx v_{DT,1}$. La Tabla 2.1 resume las principales características del modelo DI. Nótese que ni el modelo LH, basado en la existencia de adsorción específica, ni el modelo ER, basado en la ausencia de adsorción específica, distingue entre transferencia de carga interfacial directa e indirecta.⁴ Las reacciones de fotooxidación

en las que participan radicales OH enlazados en superficie como especies activas, no se tienen en cuenta por el modelo DI, ya que su existencia es cuestionable (sección 2.2).

Interacción sustrato-TiO ₂	Modelo cinético convencional	Sitios de adsorción superficial	Mecanismos DI prevalcientes
Adsorción específica	Langmuir-Hinshewood (L-H)	T _s ^{IV} terminal	DT (inelástico); (IT (adiabático))
		O _s ²⁻ terminal	DT (inelástico)
Ausencia de adsorción específica	Eley-Rideal (E-R)	Ninguno	IT (adiabático)

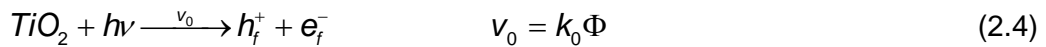
Tabla 2.1 Principales características del modelo DI.

2.4. Dependencia del rendimiento cuántico con el flujo de fotones y la concentración del sustrato.

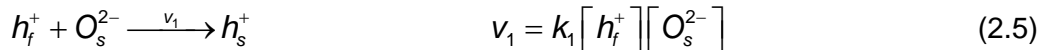
2.4.1. Mecanismo Indirecto.

Las siguientes reacciones interfaciales primarias, que están descritas esquemáticamente en la Figura 2.2, van a ser tenidas en cuenta:¹³

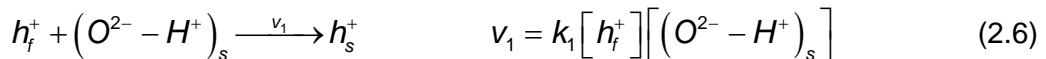
a) Generación de los portadores de carga



b) Atrapamiento de los portadores de carga

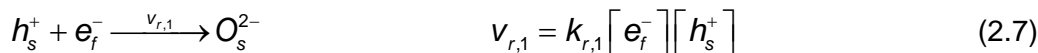


para iones oxígeno terminales no protonados, y para iones oxígeno protonados:

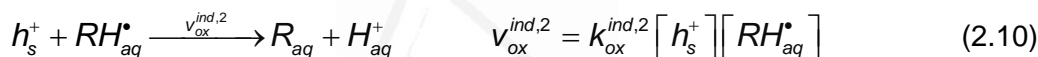
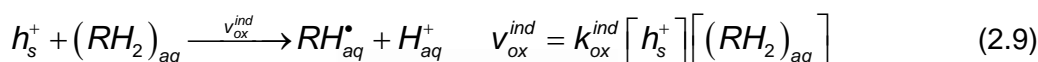
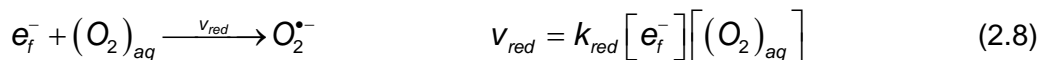


donde los huecos atrapados en superficie deberían ser identificados con especies $(O^- - H^+)_s$.

c) Recombinación de los portadores de carga



d) Transferencia de carga interfacial



k_0 es un factor de proporcionalidad empírico que depende de la naturaleza del catalizador, de la geometría del reactor y/o del espesor de la película, si el semiconductor está inmovilizado como una película nanoporosa.²⁶ Si asumimos que este factor no depende de Φ , tal constante no afectará a las predicciones del modelo.

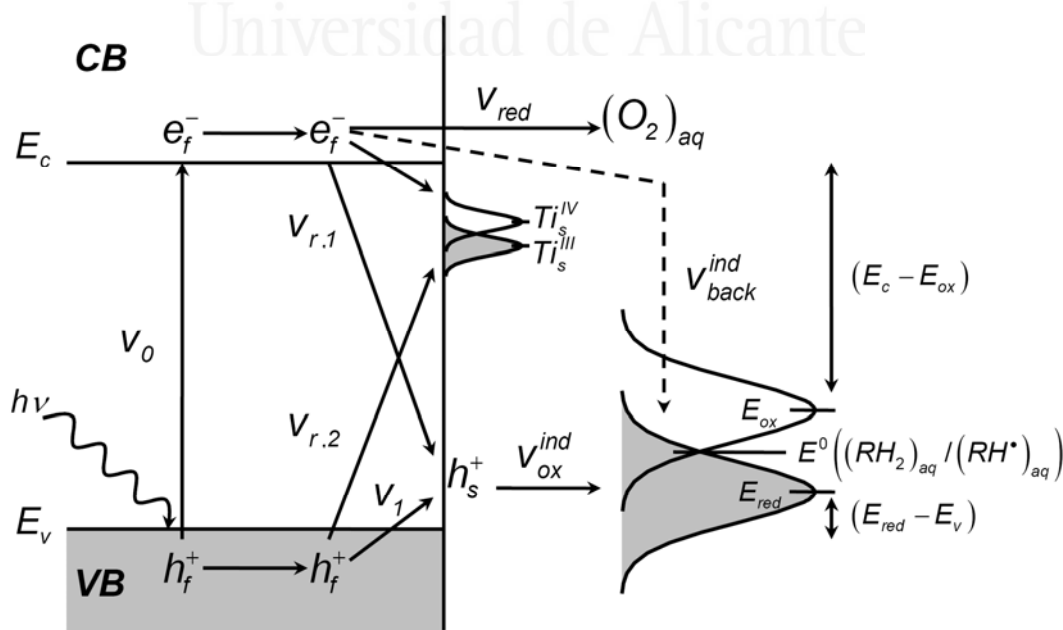


Figura 2.2 Diagrama de energía que muestra las reacciones interfaciales primarias involucradas en el mecanismo de transferencia indirecta de hueco.

La reacción $RH_{aq}^{\bullet} + H_{aq}^{+} + e_f^{-} \xrightarrow{v_{back}^{ind}} (RH_2)_{aq}$ no es considerada porque, en la práctica, $k_{back}^{ind} \propto \exp\left[-(E_c - E_{ox})^2 / 4\lambda kT\right]$ debe ser muy pequeña en comparación con $k_{ox}^{ind} \propto \exp\left[-(E_{red} - E(h_s^+))^2 / 4\lambda kT\right]$, ya que $(E_c - E_{ox}) \gg (E_{red} - E(h_s^+))$ - donde $E_{ox} \equiv E(RH_{aq}^{\bullet})$ y $E_{red} \equiv E(RH_2)_{aq}$ -, si la reacción de fotooxidación es eficaz. En estado estacionario, se obtiene la siguiente expresión para el rendimiento cuántico:¹³

$$(QY)^{ind} = \left[\left(\frac{a[(RH_2)_{aq}]}{\Phi} \right)^2 + \frac{a[(RH_2)_{aq}]}{\Phi} \right]^{1/2} - \frac{a[(RH_2)_{aq}]}{\Phi} \quad (2.11)$$

con $a = \frac{k_{ox}^{ind} k_{red} [O_2]}{2k_{r,1} k_0}$, que es una constante independiente del flujo fotónico y la concentración de reactivo; a es susceptible de ser modificada experimentalmente, permitiendo un control del rendimiento cuántico.

De acuerdo con la ecuación (2.11), un aumento en la constante a conduce a un incremento en el rendimiento cuántico. Pero a puede ser incrementada a través de un aumento de k_{red} y/o k_{ox}^{ind} , o una disminución de $k_{r,1}$. k_{red} y k_{ox}^{ind} son ambas constantes para el proceso de transferencia de carga adiabática entre los niveles energéticos de la superficie del semiconductor y el reactivo disuelto en el electrolito, y pueden ser modificadas de forma más sencilla. Por ejemplo, la adsorción de aniones inorgánicos (p.ej., fluoruro) sobre los átomos superficiales de Ti, lo que implica la desorción de moléculas de agua adsorbidas, produce un cambio en la carga superficial neta del TiO_2 . Esto produce un desplazamiento en los niveles energéticos del semiconductor con respecto al electrolito (ver Capítulo 8), lo que conduce a un cambio en $(E_{red} - E(h_s^+))$ (ec. (2.3)). La consecuencia es un cambio de tanto k_{ox}^{ind} como k_{red} , lo que conduce a una modificación del QY.²⁶

La Figura 2.3 muestra curvas de $(QY)^{ind}$ frente a Φ , $\log(QY)^{ind}$ frente a $\log\Phi$ y $(QY)^{ind}$ frente a $\Phi^{-1/2}$, obtenidas a partir de (2.11). Las principales características que se deducen de la figura son:

- 1) El rendimiento cuántico disminuye conforme aumenta Φ (no se predice ningún máximo en la curva $(QY)^{ind}$ frente a $[(RH_2)_{aq}]$).
- 2) $\lim_{\Phi \rightarrow 0} QY = 1$.
- 3) $(QY)^{ind} \propto \Phi^{-m}$, donde $0 < m \leq 1/2$, y $m = 1/2$ para $\Phi/[(RH_2)_{aq}] \gg a$.



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

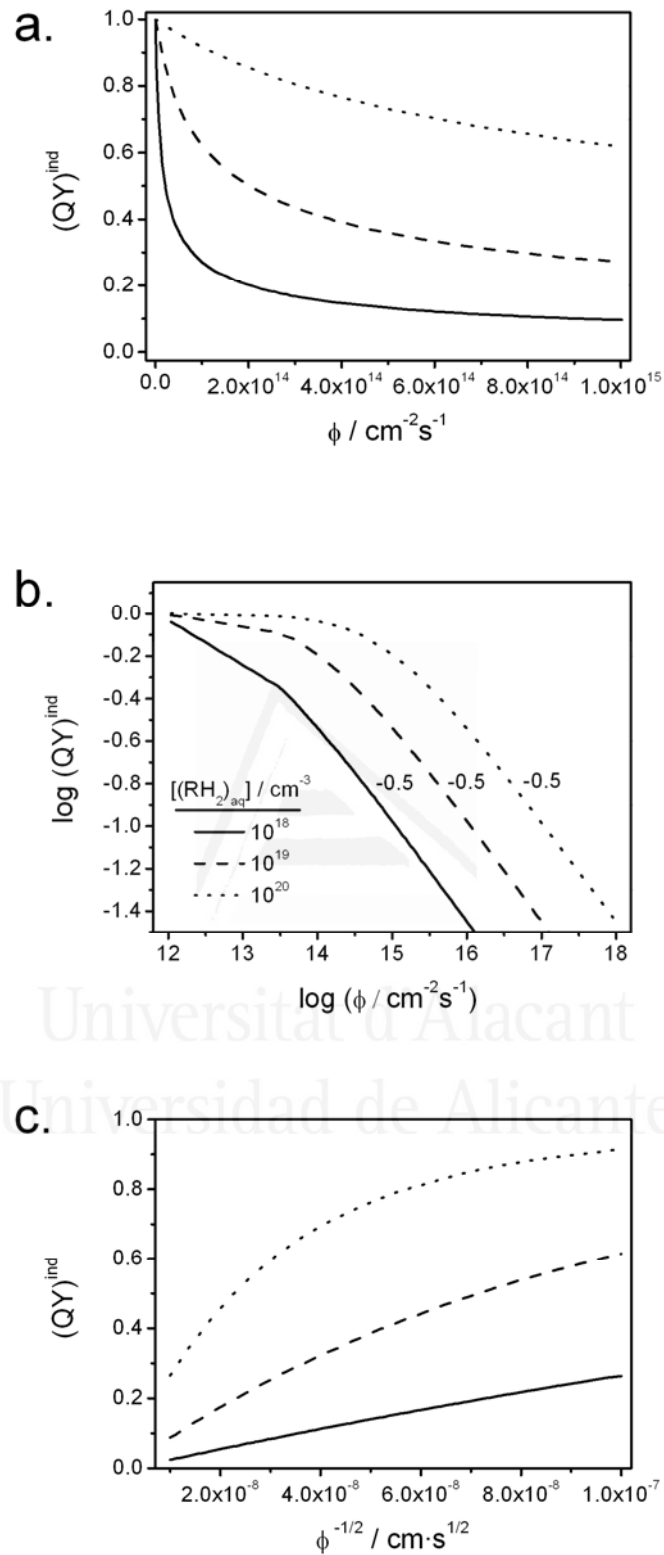


Figura 2.3 Influencia de la concentración de contaminante sobre la dependencia del rendimiento cuántico IT con la intensidad de iluminación (representación lineal (a) y curva logarítmica (b)), y con la raíz cuadrada de la intensidad de iluminación (c), de acuerdo con la ecuación (2.11). Se han usado los siguientes parámetros para la simulación: $k_{red}[O_2] = 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_0 = 10^{-3}$, $k_{r,1} = 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ y $k_{ox}^{ind} = 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Las pendientes de la curva $\log(QY)_{ind}$ frente a $\log \phi$ están indicadas en (b).

La Figura 2.4 muestra la dependencia del rendimiento cuántico con la concentración del sustrato, para diferentes valores de Φ . Las principales características observadas, en este caso, son:

- 1) Cuanto mayor es $[(RH_2)_{aq}]$, menor es $\frac{\partial(QY)^{ind}}{\partial[(RH_2)_{aq}]}$.
- 2) $\frac{1}{(QY)^{ind}}$ no depende linealmente con $\frac{1}{[(RH_2)_{aq}]}$ en todo el rango de $[(RH_2)_{aq}]$.

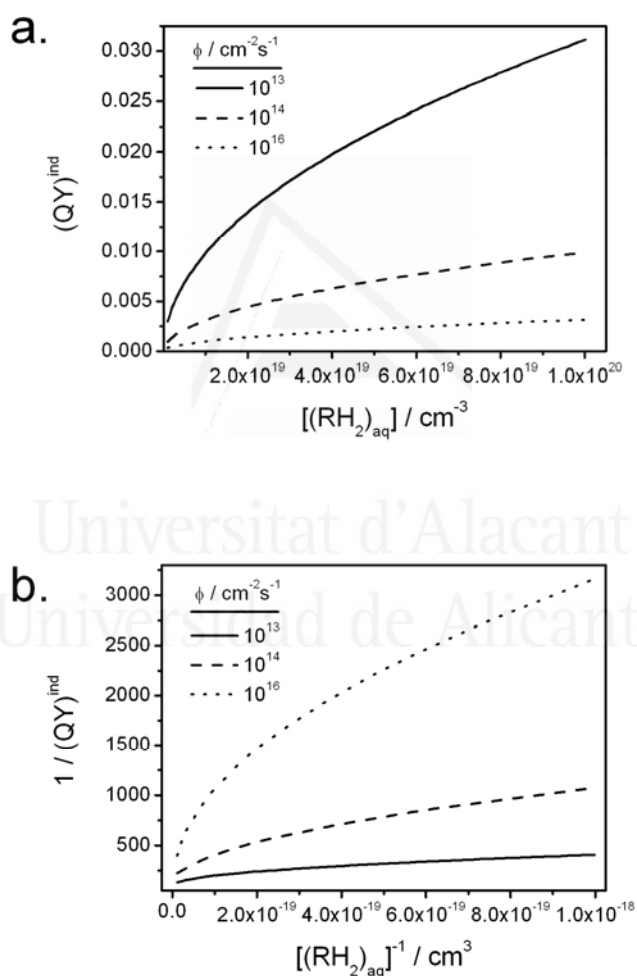


Figura 2.4 Curvas de: (a) rendimiento cuántico IT frente a concentración de contaminante, (b) inversa del rendimiento cuántico IT frente a la inversa de la concentración de contaminante, para diferentes intensidades de iluminación, de acuerdo con la ecuación (2.11). Se han usado los siguientes parámetros para la simulación: $k_{red}[O_2] = 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_0 = 10^{-3}$, $k_{r,1} = 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ y $k_{ox}^{ind} = 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

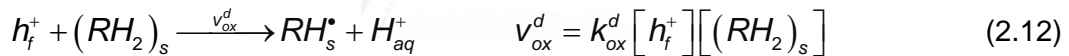
Expresiones cinéticas parecidas a las descritas por la ecuación 2.11, donde $QY \propto \Phi^{-1/2}$ para valores suficientemente altos de intensidad luminosa, fueron

obtenidas por Gerischer³ y Minero y col.^{27,28} considerando reacciones químicas primarias similares a las usadas por nosotros. Martyanov y Savinov²⁹ también han obtenido una expresión similar, pero considerando que la pérdida de actividad de las partículas de óxido de titanio fotoexcitadas ocurre a través de la recombinación radicalaria de OH^\bullet , algo cinéticamente improbable si se compara con la aniquilación de radicales OH^\bullet vía su recombinación con electrones libres de la banda de conducción. Sin embargo, para estos autores, las constantes de velocidad no tenían un significado físico definido, en contraste con el modelo DI. Ésta es una limitación seria para poder predecir el comportamiento real del sistema fotocatalítico cuando se modifican las condiciones experimentales.

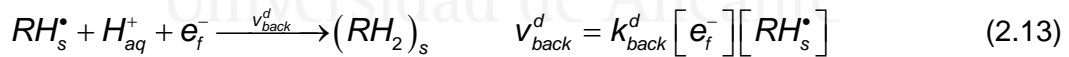
2.4.2. Mecanismo Directo.

Dado que el mecanismo DT siempre coexiste con IT, deben considerarse, además de 2.4-2.10, las siguientes reacciones adicionales, que podrán ser las principales:

Transferencia de carga interfacial



Reacciones inversas



Con respecto a la cinética de adsorción/desorción de $(RH_2)_{aq}$, existen dos casos adicionales:

2.4.2.a. Adsorción del reactivo en equilibrio.

Si se asume una isoterma tipo Langmuir, se verifica la siguiente relación entre la concentración de especies disueltas y adsorbidas:

$$[(RH_2)_s] = \frac{ab[(RH_2)_{aq}]}{1 + a[(RH_2)_{aq}]} \quad (2.14)$$

donde a es la constante de equilibrio de adsorción, y b es la densidad de sitios de adsorción. El rendimiento cuántico para la transferencia directa de hueco resulta ser en este caso:¹³

$$(QY)^d = \frac{v_{ox}^d + v_{ox}^{ind} - v_{back}^d}{v_0} = \frac{k_{ox}^d [(RH_2)_{aq}] ab}{(ak_1 [O_s^{2-}] + abk_{ox}^d) [(RH_2)_{aq}] + k_1 [O_s^{2-}]} + \frac{k_{ox}^{ins} [O_s^{2-}] [(RH_2)_{aq}]}{k_0 \Phi} - \frac{k_{back}^d [RH_s^*]}{k_{back}^d [RH_s^*] + k_{r,1} [h_s^+] + k_{red} [O_2]} \quad (2.15)$$

La Figura 2.5 muestra la dependencia del rendimiento cuántico con el flujo fotónico de acuerdo con la ecuación (2.15).

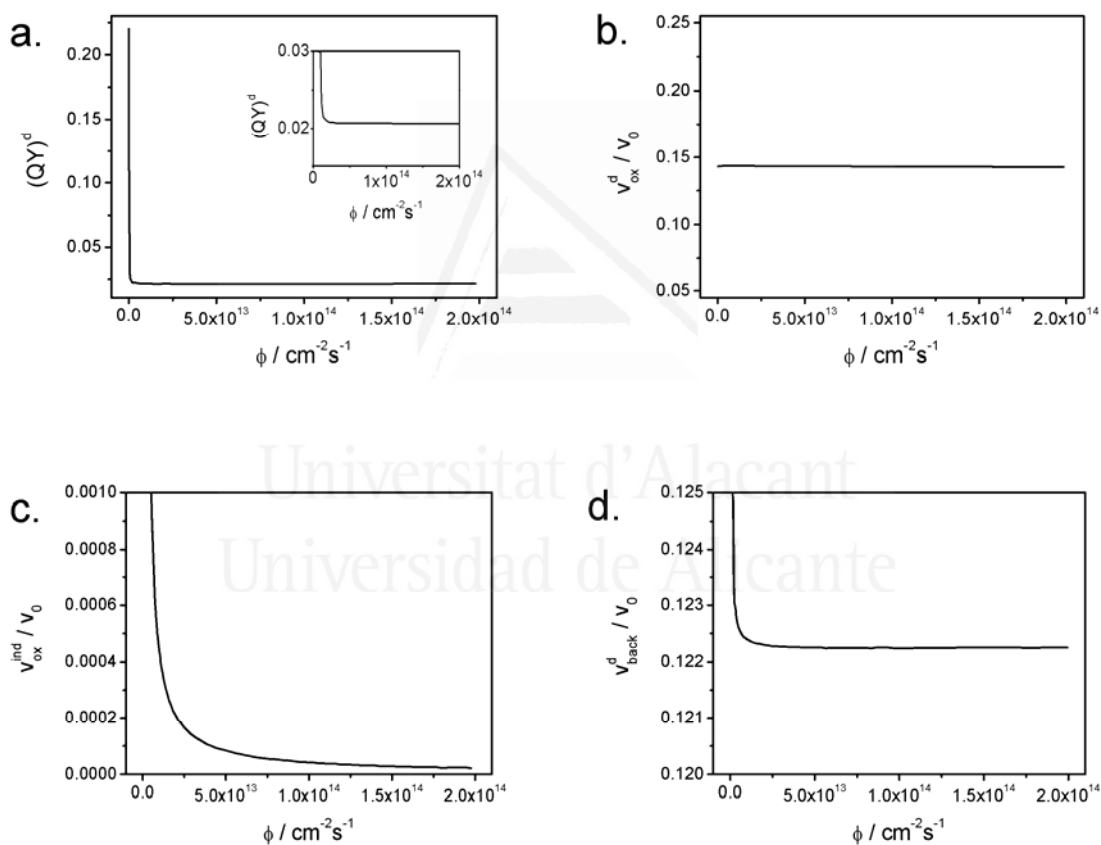


Figura 2.5 (a) Curvas de rendimiento cuántico DT frente a intensidad de iluminación, de acuerdo con la ecuación (2.15). La influencia de la transferencia directa o indirecta de hueco, así como de la recombinación vía las especies intermedias de RH_s^* , en el rendimiento cuántico global, $(QY)^d$, se muestra en (b), (c) y (d), respectivamente. Se han usado los siguientes parámetros para la simulación: $k_{red}[O_2] = 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_0 = 10^{-3}$, $a = 10^{-18} \text{ cm}^{-3}$, $b = 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, $k_1 = k_{ox}^d = k_{r,1} = k_{back}^d = 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $[O_s^{2-}]_{in} = 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, $[(RH_2)_{aq}] = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

A partir de las figuras se deduce que, para Φ suficientemente bajos, el rendimiento cuántico está gobernado por un mecanismo IT, mientras que para Φ suficientemente

altos, predomina DT sobre IT, siendo el rendimiento cuántico independiente de Φ . Este comportamiento es debido a la ausencia de especies intermedias (huecos atrapados en el mecanismo IT) que actúen simultáneamente como centros de transferencia de carga interfacial y de recombinación en el mecanismo DT. La ecuación (2.15) predice la existencia de un tránsito de una dependencia lineal del QY con $\Phi^{1/2}$, para valores bajos de Φ , hacia un QY independiente del flujo fotónico, para valores altos de Φ . La ecuación (2.15) también explica por qué, bajo una modificación apropiada de la superficie del TiO₂ (p.ej., fluoración) que impida la adsorción del reactivo (p.ej., ácido fórmico, $v_{ox}^d = 0$), se produce un tránsito de DT a IT, observándose un descenso en el rendimiento cuántico (ver Capítulo 8).³⁰ Por otra parte, en ausencia de adsorción específica del reactivo (p. ej., fenol), como la fluoración superficial produce un aumento en la constante de velocidad k_{ox}^{ind} , el QY aumenta. En la Figura 2.6 se recogen curvas de $(QY)^d$ frente a $[(RH_2)_{aq}]$, y $1/(QY)^d$ frente a $1/[(RH_2)_{aq}]$ para flujo de fotones incidente variable, de acuerdo con la ecuación (2.15). Como se puede observar, al aumentar $[(RH_2)_{aq}]$, menor es $\frac{\partial(QY)^d}{\partial[(RH_2)_{aq}]}$, de forma que el rendimiento cuántico se vuelve aparentemente independiente de $[(RH_2)_{aq}]$ para valores muy altos de Φ y $[(RH_2)_{aq}]$ ($\Phi \geq 10^{15} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ y $[(RH_2)_{aq}] \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Además, para valores suficientemente altos de Φ ($\Phi \geq 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), $1/(QY)^d$ depende linealmente con $1/[(RH_2)_{aq}]$ (comportamiento LH), incrementándose el rango de linealidad cuanto mayor es Φ .

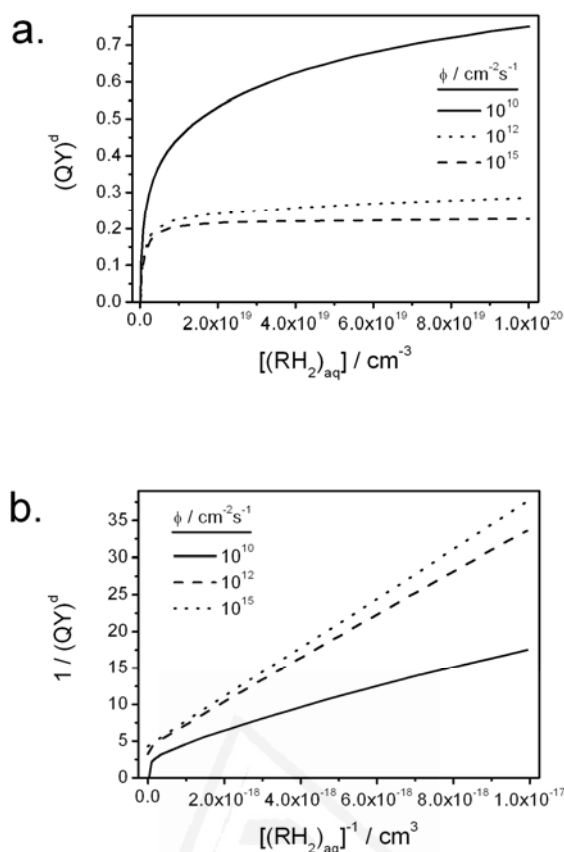


Figura 2.6 Influencia de la intensidad de iluminación en la dependencia del (a) rendimiento cuántico con la concentración del contaminante, (b) inversa del rendimiento cuántico con la inversa de la concentración del contaminante, de acuerdo con la ecuación (2.15). Se han usado los siguientes parámetros para la simulación: $k_{ox}^{ind} = 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{red}[O_2] = 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $k_0 = 10^{-3}$, $a = 10^{-18} \text{ cm}^3$, $b = 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, $k_1 = k_{ox}^d = k_{r,1} = 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $[O_s^{2-}]_{in} = 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, $k_{back}^d = 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Estudiando la fotooxidación del ácido fórmico, que se adsorbe específicamente sobre TiO_2 , Dijkstra y col.³¹ encontraron que el QY era independiente del flujo fotónico, como predice el mecanismo DT. De hecho, existe una similitud entre las ecuaciones (2.15) y la ecuación (16) de la referencia 31. Estos autores atribuyen la degradación del ácido fórmico a la reacción de los huecos libres o radicales OH fotogenerados y adsorbidos, con moléculas de reactivo específicamente adsorbidas.³¹ Proponen un esquema de reacciones que excluye la posibilidad de que los radicales intermediarios fotogenerados actúen simultáneamente como centros de recombinación y de transferencia de carga interfacial, como asume nuestro mecanismo DT.

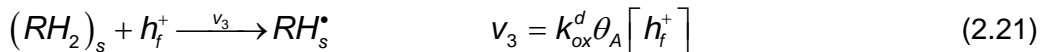
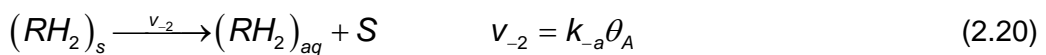
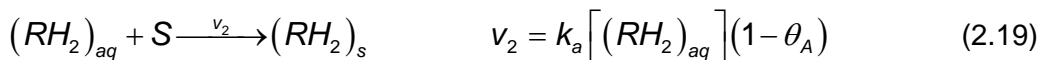
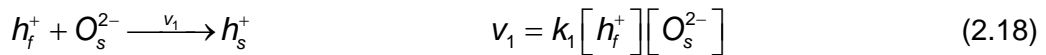
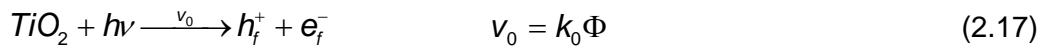
2.4.2.b. Adsorción del reactivo fuera del equilibrio.

El modelo LH asume adsorción en equilibrio de los reactivos. De acuerdo con Ollis,⁹ ésta es la razón por la que frecuentemente el modelo LH no es capaz de ajustar los

datos cinéticos de los procesos de fotooxidación catalizados. Por ejemplo, Emeline y col. encontraron que los datos cinéticos experimentales correspondientes a la fotooxidación del fenol se ajustan, aparentemente, al modelo LH,¹² aunque considerando que la constante del equilibrio de adsorción es dependiente del flujo fotónico. Para poder evitar esta contradicción interna del modelo LH, Ollis asume que el equilibrio adsorción-desorción se rompe bajo condiciones de iluminación, y propone un análisis de pseudo-estado estacionario para los intermedios de reacción.⁹ Ollis obtuvo la siguiente expresión para la velocidad de fotooxidación (r):

$$r = \frac{k_{cat}^{app} K_{diss}^{app} C_A}{K_{diss}^{app} + C_A} \quad (2.16)$$

donde C_A es la concentración del sustrato, mientras que k_{cat}^{app} y K_{diss}^{app} son constantes de velocidad aparente y de equilibrio de disociación, respectivamente, que dependen ambas del flujo de fotones. Aparentemente, el modelo de Ollis es capaz de evitar la contradicción interna encontrada por Emeline y col. cuando analizaron datos sobre la fotooxidación del fenol mediante el modelo LH.¹² Sin embargo, el modelo de Ollis asume que las especies en superficie fotoquímicamente activas son radicales OH, ya sean adsorbidos o disueltos (libres), que se generan por la fotooxidación del agua adsorbida con los huecos de la banda de valencia,^{4,9} lo que, como señalamos anteriormente, es cuestionable. A continuación, aplicaremos la idea de Ollis sobre la adsorción no-equilibrada de reactivos al caso en el que las especies fotocatalíticamente activas no sean radicales OH sino los huecos libres fotogenerados en la banda de valencia, que atacarán a las especies adsorbidas específicamente a través de un mecanismo DT inelástico. Las etapas fundamentales del mecanismo propuesto son las siguientes:



De acuerdo con la aproximación de pseudo-estado estacionario propuesta por Ollis, para el mecanismo DT se puede escribir:

$$\frac{d\theta_A}{dt} = k_a(1-\theta_A)[(RH_2)_{aq}] - k_{-a}\theta_A - k_{ox}^d\theta_A[h_f^+] \equiv 0 \quad (2.22)$$

donde θ_A es el recubrimiento superficial de RH_2 (definido como $\theta_A \equiv [(RH_2)_s]/b$), y k_a y k_{-a} son las constantes cinéticas de adsorción y desorción, respectivamente ($k_a/k_{-a} = a$ en la ecuación 2.14). Finalmente, se obtiene:

$$[(RH_2)_s] = \frac{ab[(RH_2)_{aq}]}{1 + a[(RH_2)_{aq}] + \left(\frac{k_{ox}^d}{k_{-a}}\right)\left(\frac{k_0\Phi}{k_1[O_s^{2-}] + k_{ox}^d[(RH_2)_s]}\right)} \quad (2.23)$$

En contraste con la ecuación 2.14, la ecuación 2.23 muestra que $[(RH_2)_s]$ decrece a medida que aumenta Φ . La Figura 2.7 muestra la dependencia del rendimiento cuántico con el flujo fotónico, para diferentes concentraciones de sustrato y bajo condiciones de adsorción no-equilibrada, obtenida con la ecuación 2.23.

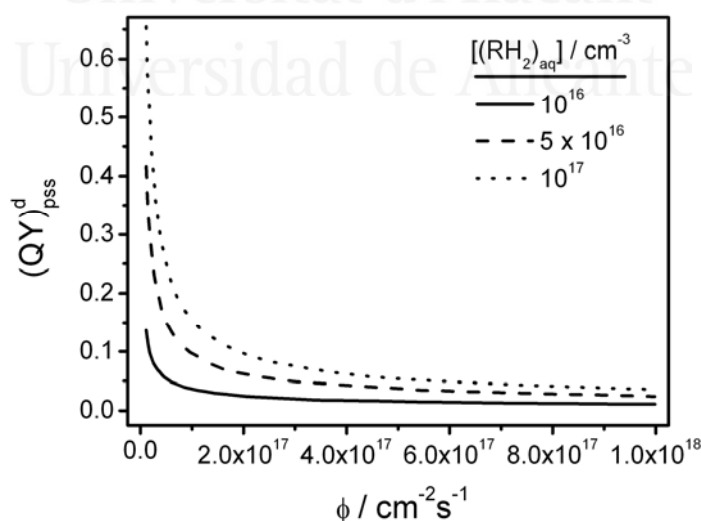


Figura 2.7 Representación del rendimiento cuántico $(QD)_{pss}^d$ frente a flujo fotónico, para varias concentraciones de $(RH_2)_{aq}$ en disolución, de acuerdo con la aproximación de pseudo-estado estacionario (el equilibrio adsorción/desorción en oscuridad se rompe bajo iluminación), para una transferencia interfacial de hueco directa. Se han usado los siguientes parámetros para la simulación: $k_{ox}^{ind} = 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{ox}^d = 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $[O_s^{2-}]_{in} = 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, $k_a = 1 \text{ s}^{-1}$.

Se observa una analogía con el comportamiento mostrado en la Figura 2.3a para IT, lo que indica que, en principio, es difícil distinguir entre IT y DT en ausencia de una adsorción/desorción equilibrada. En la Figura 2.8 se muestran las curvas del rendimiento cuántico frente a la concentración de sustrato y la inversa del rendimiento cuántico frente a la inversa de la concentración del sustrato, para diferentes flujos fotónicos (comparar con Fig. 2.4). Es destacable que para valores suficientemente bajos del flujo fotónico ($\Phi \leq 10^{15} \text{ cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$), cuando el equilibrio de adsorción se restablece, la curva se transforma en lineal. Esta característica permite diferenciar DT y IT para una adsorción-desorción no equilibrada de los reactivos, ya que en el segundo caso (IT), en la curva $1/(QY)_{\text{pss}}^d$ vs $1/[(RH_2)_{\text{aq}}]$ nunca se alcanza la linealidad para valores bajos de Φ .

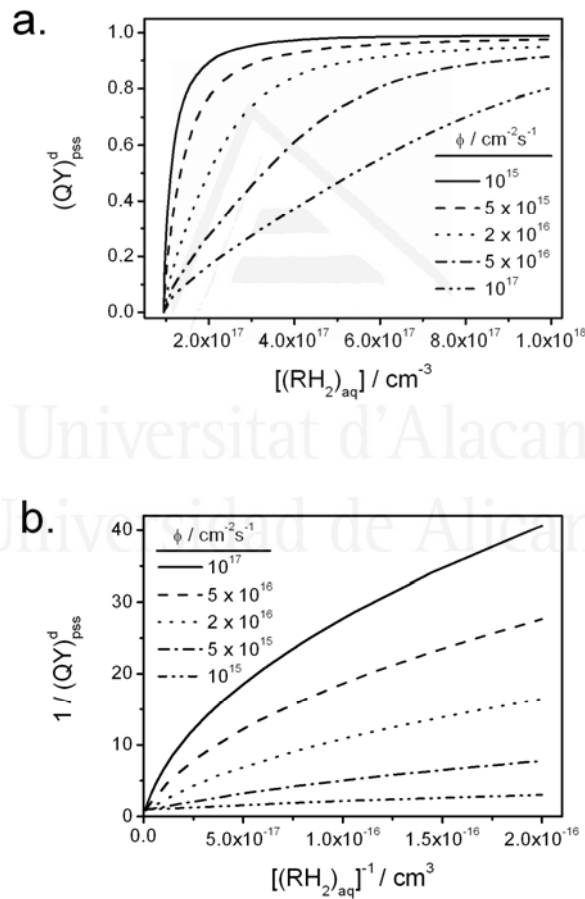


Figura 2.8 Curvas de (a) rendimiento cuántico directo ($(QY)_{\text{pss}}^d$) frente a concentración de $(RH_2)_{\text{aq}}$ en disolución, (b) inversa del rendimiento cuántico frente a la inversa de la concentración del contaminante en disolución, de acuerdo con la aproximación de pseudo-estado estacionario (el equilibrio adsorción/desorción en oscuridad se rompe bajo iluminación), para una transferencia interfacial de hueco directa. Se han usado los siguientes parámetros para la simulación: $k_{\text{ox}}^{\text{ind}} = 10^{-10} \text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$, $k_{\text{ox}}^d = 10^{-6} \text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$, $k_{\text{red}}[\text{O}_2] = 10^{-3} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, $k_0 = 10^{-3}$, $a = 10^{-18} \text{ cm}^{-3}$, $b = 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, $k_1 = k_{r,1} = 10^{-8} \text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$, $[\text{O}_s^{2-}]_m = 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, $k_a = 1 \text{ s}^{-1}$.

A continuación, vamos a analizar algunos resultados publicados en la literatura. A este respecto cabe decir que la mayoría de los estudios se han obtenido diferentes dependencias funcionales del rendimiento cuántico con el flujo, pero sin ofrecer una explicación cinética clara sobre los motivos físico-químicos por los que esto ocurre. Existen ejemplos en los que QY depende linealmente con $\Phi^{-1/2}$, como se corresponde con IT (oxidación de metanol,^{32, 33} cloroformo,³⁴ metilviológeno,²⁹ 2-propanol³⁵ y fenol). Por otra parte, la fotooxidación del ácido fórmico³¹ y acético³⁶ son ejemplos con DT, ya que se ha reportado que el rendimiento cuántico es independiente del flujo fotónico.

2.5. Conclusiones.

En este capítulo se ha presentado un nuevo modelo cinético (Directo-Indirecto, DI) para interpretar la cinética del proceso fotocatalítico mediado por un semiconductor bajo iluminación. Partiendo del modelo de Langmuir-Hinshelwood (LH), muy empleado en la interpretación de resultados en fotocatalisis, mostramos su limitada aplicabilidad, dado que predice una dependencia de la constante de equilibrio de adsorción del reactivo (K_L) con el flujo incidente de fotones (Φ), hecho que contradice las premisas del modelo. El modelo DI es capaz de resolver esta aparente contradicción interna, ya que se basa en el grado de interacción de las moléculas de reactivo con la superficie del semiconductor; mediante el empleo de conceptos de transferencia interfacial de carga (directo e indirecto, adiabático e inelástico), permite ofrecer un sentido físico a las constantes cinéticas empleadas en la formulación del modelo. En general, se distinguen dos casos límite:

- a) Transferencia interfacial de hueco indirecta: cuando el reactivo interacciona débilmente con la superficie del semiconductor (inespecíficamente, ausencia de adsorción), el hueco se transfiere de forma adiabática (isoenergética) a través de estados superficiales en los que se atrapa (como radicales $= O_s^* / = OH_s^*$).
- b) Transferencia interfacial de hueco directa: cuando el reactivo interacciona fuertemente con la superficie del semiconductor (de forma específica, con adsorción), el hueco (libre) se transfiere de forma inelástica (con pérdida de energía) a partir de los estados de la banda de valencia.

2.6. Referencias

- ¹ D. Monllor-Satoca, R. Gómez, M. González-Hidalgo, P. Salvador, *Catal. Today*, **2007**, *129*, 247.
- ² C. Kormann, D. W. Bahnemann, M. R. Hoffmann, N. S. Lewis, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 13385.
- ³ H. Gerischer, *Electrochim. Acta*, **1995**, *40*, 1277.
- ⁴ C. S. Turchi, D. F. Ollis, *J. Catal.*, **1990**, *122*, 178.
- ⁵ C. Minero, G. Mariella, V. Maurino, E. Pelizzetti, *Langmuir*, **2000**, *16*, 2632.
- ⁶ J. Cunningham, G. Al-Sayed, S. Srijarami (pp 317-348) en: G. Gels, R.G. Zeep, D.G. Grosby (editores), *Aquatic and Surface Photochemistry*, **1994**, Lewis, Boca Raton.
- ⁷ M. A. Fox, M. T. Dulay, *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 341.
- ⁸ M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 69.
- ⁹ D. F. Ollis, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 2439.
- ¹⁰ A. V. Emeline, V. K. Ryabchuck, N. Serpone, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 18515.
- ¹¹ V. L. Rapoport, B. M. Antipenko, M. G. Malkin, *Kinet. Katal.*, **1968**, *9*, 1306.
- ¹² A. V. Emeline, V. K. Ryabchuck, N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2000**, *133*, 89.
- ¹³ T. Lana-Villarreal, R. Gómez, M. González, P. Salvador, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 20278.
- ¹⁴ T. Lana-Villarreal, R. Gómez, M. Neumann-Spallart, N. Alonso-Vante, P. Salvador, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 15172.
- ¹⁵ I. Mora-Seró, T. Lana-Villarreal, J. Bisquert, A. Pitarch, R. Gómez, P. Salvador, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 3371.
- ¹⁶ P. Salvador, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 17038.
- ¹⁷ R. Nakamura, Y. Nakato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 1290.
- ¹⁸ D. W. Bahnemann, M. Hilgendorff, R. Memming, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 4265.
- ¹⁹ R. H. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **1956**, *24*, 966.
- ²⁰ H. Gerischer, *Surf. Sci.*, **1969**, *18*, 97.
- ²¹ H. Gerischer (p 139) en: P. Delahay (editor), *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, vol. 1, **1961**, Interscience, New York.
- ²² R. Memming (pp. 214-220), *Semiconductor Electrochemistry*, **2001**, Wiley-VCH, Weinheim.
- ²³ E. Pelizzetti, C. Minero, *Electrochim. Acta*, **1993**, *38*, 47.
- ²⁴ N. S. Lewis, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 4843.
- ²⁵ S. R. Morrison, *Electrochemistry at Semiconductors and Oxidized Metal Electrodes*, **1980**, Plenum Press, New York.
- ²⁶ C. Minero, D. Vione, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2006**, *67*, 257.
- ²⁷ C. Minero, *Catal. Today*, **1999**, *54*, 205.
- ²⁸ C. Minero, V. Maurino, E. Pelizzetti en: V. Ramamurthy, K. S. Schanze (editores), *Semiconductor Photophysics and Photochemistry*, **2003**, Marcel Dekker.
- ²⁹ I. N. Martyanov, E. N. Savinov, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2000**, *134*, 219.
- ³⁰ J. S. Park, W. Choi, *Langmuir*, **2004**, *20*, 11523.
- ³¹ M. F. J. Dijkstra, H. J. Panemann, J. G. M. Winkelman, J. J. Kelly, A. A. C. M. Beenackers, *Chem. Eng. Sci.*, **2002**, *57*, 4895.
- ³² C.-Y. Wang, J. Rabani, D. W. Bahnemann, J. K. Dohrmann, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2002**, *148*, 169.
- ³³ C. Wang, D. W. Bahnemann, J. K. Dohrmann, *Wat. Sci. Technol.*, **2001**, *44*, 279.
- ³⁴ C. Kormann, D. W. Bahnemann, M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.*, **1991**, *25*, 494.
- ³⁵ T. A. Egerton, C. J. King, *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **1979**, *62*, 386.
- ³⁶ M. Bideau, B. Claudel, L. Faure, H. Kazovan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1991**, *61*, 269.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo 3

Métodos Experimentales

Capítulo 3. Métodos Experimentales

3.1. Técnicas Experimentales.

3.1.1. Técnicas Electroquímicas.

- 3.1.1.a. Voltametría Cíclica.
- 3.1.1.b. Cronopotenciometría fotoelectroquímica a circuito abierto.
- 3.1.1.c. Cronoamperometría fotoelectroquímica potencioestática.

3.1.2. Técnicas Espectroscópicas.

- 3.1.2.a. Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier en modo de Reflexión Total Atenuada (ATR-IR).
- 3.1.2.b. Espectroscopía Raman Confocal.
- 3.1.2.c. Espectroscopía UV-Visible.

3.1.3. Técnicas Microscópicas.

- 3.1.3.a. Microscopía de Barrido (SEM).
- 3.1.3.b. Microscopía de Transmisión (TEM).
- 3.1.3.c. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).
- 3.1.3.d. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).
- 3.1.3.e. Microscopía de Barrido para la Caracterización de Semiconductores (SMSC).

3.1.4. Otras Técnicas.

- 3.1.4.a. Electrodo detector de oxígeno.
- 3.1.4.b. Cromatografía Iónica (IC) y de Líquidos de Alta Resolución (HPLC).

3.2. Células fotoelectroquímicas, de fotocatalisis y fuentes de iluminación.

3.3. Preparación de electrodos nanocristalinos y monocristalinos.

3.4. Referencias.

3.1. Técnicas Experimentales.

A continuación se van a presentar las diferentes técnicas experimentales utilizadas para la obtención de los resultados presentados en esta memoria. Las técnicas empleadas han sido de tipo electroquímico, microscópico, espectroscópico y cromatográfico.

3.1.1. Técnicas Electroquímicas.¹⁻⁴

Estas técnicas se basan en perturbar una variable eléctrica del sistema (potencial, intensidad de corriente), para a continuación medir una respuesta del sistema en función de una variable electroquímica conjugada. Estas medidas pueden realizarse o bien en estado estacionario, o bien de forma transitoria. Adicionalmente, las medidas fotoelectroquímicas requerirán de una fuente constante o interrumpida de luz, mono o policromática. La información que obtenemos con estas técnicas es de carácter macroscópico.

Experimentalmente, requerimos de un potencióstato-galvanostato, capaz de realizar la variación y registro de variables electroquímicas, y una célula electroquímica de 3 electrodos conectada al mismo, que albergará el electrodo de trabajo (WE), el contraelectrodo (CE) y el electrodo de referencia (RE) (ver sección 3.2). Una vez fijada una variable (potencial o corriente), se registrará su conjugada (corriente o potencial). El potencióstato-galvanostato está acoplado con un generador de señal, que establecerá el modo en que va a variar (con el tiempo) una cierta magnitud electroquímica. Como potencióstato, el instrumento controla (fija) la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, registrando la corriente que circula entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Asimismo, se debe evitar la circulación de corriente entre el electrodo de trabajo o el contraelectrodo y el electrodo de referencia.

3.1.1.a Voltametría Cíclica.

Es una técnica de barrido que consiste en variar linealmente el potencial aplicado al electrodo de trabajo, registrando la intensidad de corriente que circula entre éste y el contraelectrodo. La perturbación se realiza en forma triangular, es decir, en una primera rampa se sube (se baja) el potencial desde un valor inicial E_1 hasta un valor final E_2 , y a continuación, se invierte el proceso, bajando (subiendo) el potencial desde E_2 a E_1 . Ambas etapas se realizan con una velocidad de barrido constante v , aunque

no necesariamente debe ser idéntica en ambas rampas. Representando gráficamente la intensidad o densidad de corriente registrada frente al potencial, obtenemos el voltagrama cíclico del sistema redox en estudio. En la Fig. 3.1 se muestra un esquema de la perturbación aplicada y la respuesta típica para un proceso redox reversible

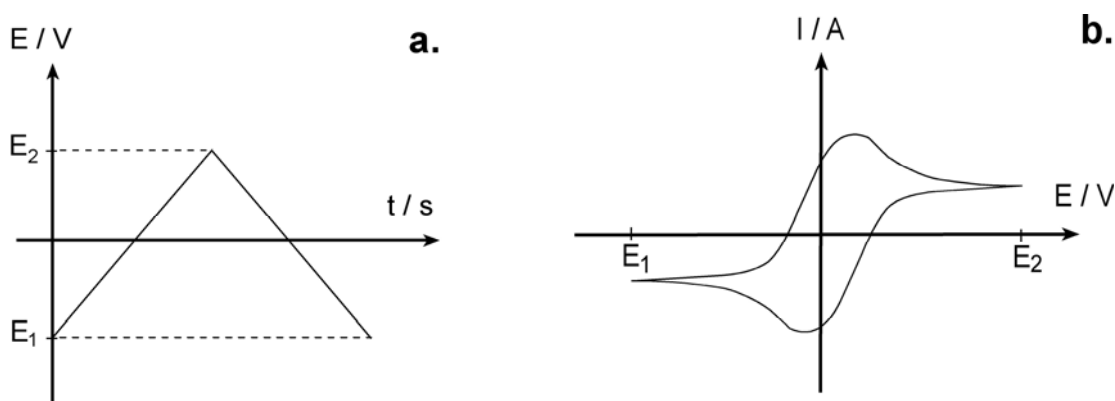


Figura 3.1 (a) Esquema de la variación temporal del potencial del electrodo de trabajo en voltametría cíclica, (b) Esquema de un voltagrama cíclico obtenido para un proceso redox reversible.

La respuesta o curva I-E dependerá del sistema redox en estudio. Si el proceso de transferencia electrónica es reversible, irreversible o en superficie, la forma de la curva variará.

En (foto)electroquímica de electrodos nanocristalinos, la voltametría cíclica permitirá investigar los procesos electroquímicos que ocurren bajo oscuridad o iluminación. En concreto se estudiarán:

- 1) En oscuridad, los procesos de intercalación-desintercalación (adsorción-desorción) de cationes en la estructura nanoporosa del electrodo. Estos procesos suelen tener un carácter quasi-reversible. También se podrán estudiar procesos de reducción, como por ejemplo el del oxígeno.
- 2) Bajo iluminación, la fotooxidación del agua, en ausencia de materia orgánica, o la fotooxidación de la misma si está presente.

3.1.1.b Cronopotenciometría fotoelectroquímica a circuito abierto.

Consiste en la medida del potencial del electrodo de trabajo (electrodo semiconductor) a circuito abierto cuando éste se somete a una iluminación constante (estacionaria) durante un intervalo de tiempo fijado (Fig. 3.2). En el caso de electrodos semiconductores nanocristalinos, el fotopotencial es una medida de la concentración de electrones fotogenerados en la banda de conducción del semiconductor. Estas

medidas están directamente relacionadas con el comportamiento fotocatalítico del semiconductor.

Cuando se permite que luz de energía apropiada incida sobre el semiconductor, se generan electrones que, al acumularse, hacen disminuir el potencial del sistema (luz on). Al cerrar el paso de luz (luz off), los electrones fotogenerados decaen, de forma que su número disminuye lentamente, hasta alcanzar eventualmente el valor inicial en oscuridad. Volveremos a este tema más en detalle en el Capítulo 6.

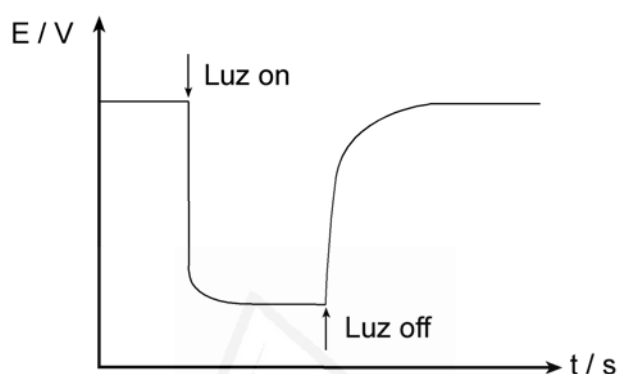


Figura 3.2 Esquema del perfil fotopotencial-tiempo para un fotoánodo. Se permite el paso de luz en "On" y se cierra el paso en "Off".

3.1.1.c Cronoamperometría fotoelectroquímica potencioestática.

Esta técnica consiste en el registro de un transitorio corriente-tiempo a potencial constante tras una alteración de las condiciones de iluminación. En fotoelectroquímica, este tipo de medidas permiten obtener información sobre la cinética de los procesos de recombinación y transferencia de carga en la interfase semiconductor-electrolito. El sistema experimental empleado para la realización de estas medidas es el mismo que el utilizado en el caso de las voltametrías (potencioestato).

En la Fig. 3.3 se muestra un esquema de un transitorio de fotocorriente para un fotoánodo.

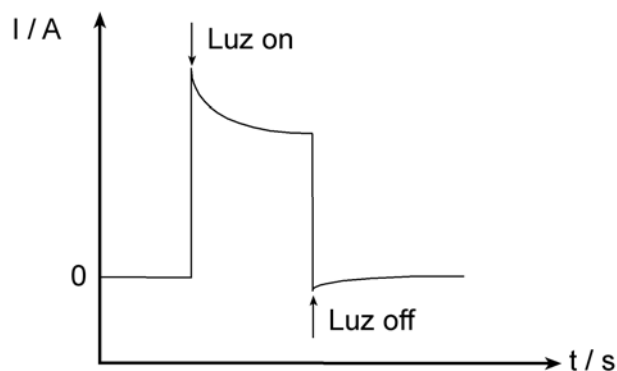


Figura 3.3 Esquema de un transitorio de fotocorriente típico.

Todas las medidas electroquímicas fueron realizadas usando un potenciostato-galvanostato, controlado digital o analógicamente. Se realizaron las mediciones usando un sistema digital Autolab PGSTAT30 o bien μ Autolab type III, un sistema Wenking POS2 analógico controlado por ordenador y por último un Wenking POS73 analógico, con un registrador X-Y Yokogawa 3023. Las medidas fueron tomadas indistintamente con alguno de los sistemas anteriores.

3.1.2. Técnicas Espectroscópicas.⁵

Mediante el uso de técnicas espectroscópicas obtenemos información de carácter microscópico, referente a cuál es la interacción de las moléculas con el semiconductor, o a la propia estructura cristalina del semiconductor. Completan la información obtenida mediante las técnicas electroquímicas, que carecen de la especificidad molecular de la espectroscopía.

3.1.2.a. Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier en modo de Reflexión Total Atenuada (ATR-IR).^{5,6}

La técnica se puede aplicar al estudio de la estructura de las interfases sólido/electrolito con adsorbatos. Debido a que las cantidades adsorbidas son pequeñas, su señal es débil en comparación con la de las especies en disolución (disolvente). Así, si se irradia la muestra desde el lado del electrolito y se detecta la radiación reflejada (Reflexión Externa), la señal obtenida será mayoritariamente del disolvente, incluso en la configuración de capa fina (espacio de unas micras entre muestra y ventana).

Mediante la reflexión total atenuada (Reflexión Interna), se consigue minimizar la señal de fondo del disolvente e intensificar la señal de los adsorbatos. En esta modalidad, un

haz se propaga a través de un medio ópticamente denso, de elevado índice de refracción (n_2). Cuando llega a la interfase con otro medio de menor índice de refracción (n_1), sufrirá reflexión total siempre y cuando su ángulo de incidencia exceda un valor crítico (α_c) dado por:

$$\alpha_c = \arcsin\left(\frac{n_1}{n_2}\right) \quad (3.1)$$

Tras este fenómeno de reflexión, la onda electromagnética se propaga a través de la interfase óptica y genera una onda evanescente, que penetra en el medio de menor índice de refracción (Fig. 3.4)

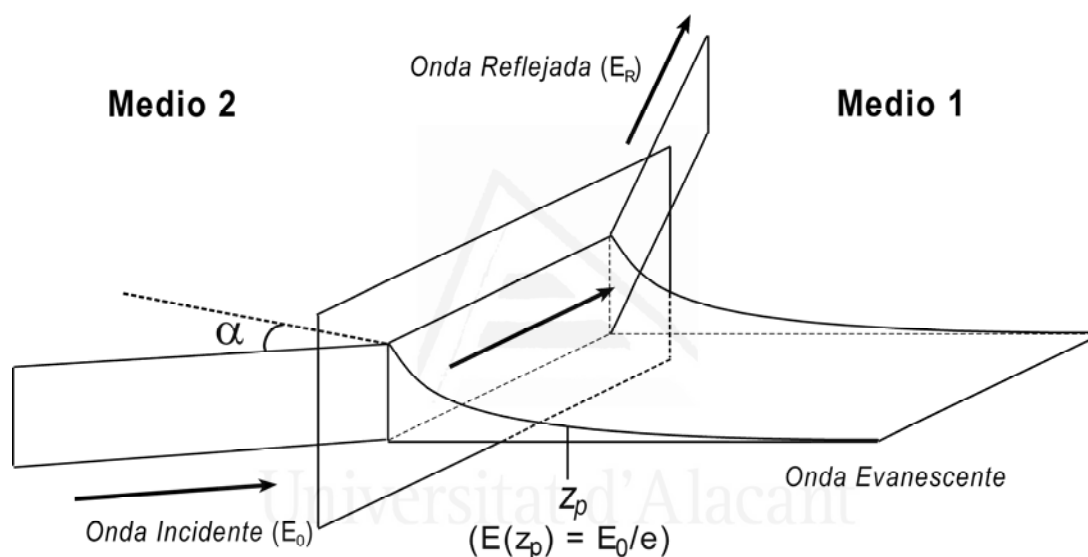


Figura 3.4 Esquema de la penetración de la onda evanescente generada por reflexión total.⁵ E_0 es la intensidad del campo eléctrico de la onda incidente, E_R la intensidad de la onda reflejada, α es el ángulo de incidencia del haz. z_p se define como la distancia a la que la intensidad del campo eléctrico de la onda evanescente propagada vale 1/e de la intensidad de la onda incidente.

En nuestro caso, el medio 1 es la capa fina de óxido nanocristalino penetrada por una disolución acuosa. La profundidad de penetración (z_p) vendrá dada por:

$$z_p = \frac{\lambda_0}{2\pi n_2 \sqrt{\sin^2 \alpha - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2}} \quad (3.2)$$

donde λ_0 es la longitud de onda en el vacío de la luz usada, y α el ángulo de incidencia del haz, que verificará $\alpha > \alpha_c$. Si el medio 1 es absorbente, el campo evanescente será absorbido y la intensidad de luz reflejada por el medio 2 será menor (Fenómeno de reflexión total atenuada).

Un espectro ATR es similar a los espectros convencionales, excepto en que las bandas son más intensas a mayores longitudes de onda, ya que en este caso el campo evanescente penetra más profundamente en la muestra. En nuestro caso, la onda evanescente se sitúa sobre una capa fina nanoporosa del semiconductor permeada por la disolución de trabajo (Fig. 3.5).

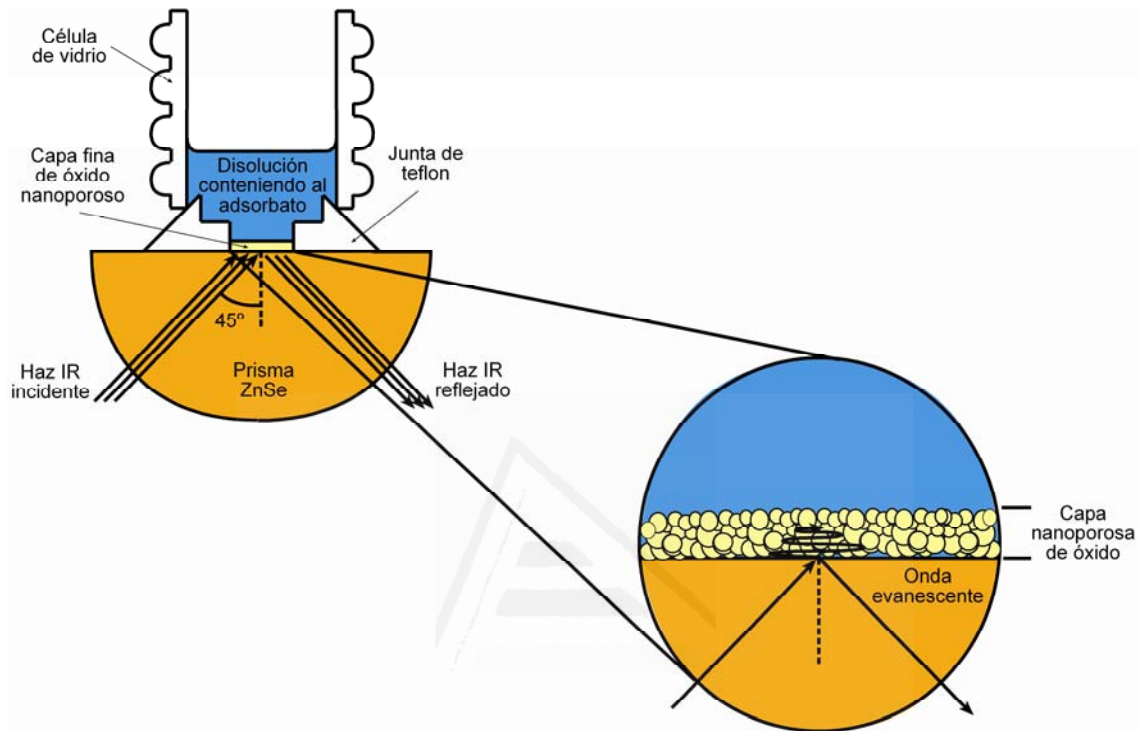


Figura 3.5 Esquema del montaje experimental usado para tomar medidas ATR-IR.⁷

Mediante las medidas ATR-IR se consigue:

- 1) Minimizar la absorción por parte del disolvente, ya que el haz incide sobre la capa fina de semiconductor. De todas formas, dado que la estructura del semiconductor es porosa, será difícil evitar la señal del disolvente. Por ello, los espectros correspondientes a un adsorbato se muestran como diferencia entre el espectro adquirido en presencia del adsorbato y un blanco obtenido en ausencia del mismo, pero en presencia de la disolución electrolítica.
- 2) Detectar principalmente las moléculas adsorbidas sobre la muestra, en la interfase semiconductor/electrolito, ya que la penetración de la onda evanescente es de unas cuantas micras, del orden del espesor de la capa semiconductor. Dado que el volumen sondeado tiene una gran superficie interna, la detección de adsorbatos se ve favorecida. Por otro lado, sólo alrededor de la mitad de este volumen está ocupado por la disolución. En tanto

en cuanto se trabaje con disoluciones diluidas de la sustancia que se va a adsorber, su contribución al espectro será despreciable.

El índice de refracción de muchos óxidos semiconductores es alto, lo que puede ser problemático en la aplicación de esta técnica.⁸ En efecto, para poder muestrear las moléculas adsorbidas sobre la superficie del óxido, es conveniente que la onda evanescente penetre la mayor distancia z_p posible. Sin embargo, si se trabaja con óxidos semiconductores cuyo índice de refracción n_1 sea cercano o supere al del prisma de ZnSe ($n_2 = 2.4$), la onda evanescente no se forma o penetra muy poco. Éste sería el caso del óxido de titanio cuyo índice es 2.6⁸ o del óxido de wolframio cuyo índice es 2.2.⁹ Sin embargo, experimentalmente se observa una señal apreciable. Esto es debido a que la película porosa de partículas en contacto con la disolución es un sistema heterogéneo, cuyo índice de refracción efectivo es menor que el del sólido.

Los experimentos ATR-IR presentados en esta memoria fueron realizados usando un espectrómetro Nicolet Magna 850 o Nicolet Nexus 8700 equipado con un detector MCT de estado sólido y un accesorio de reflectancia especular Veemax (Pike Technologies). La célula de ATR estaba provista de un prisma semicilíndrico de ZnSe. La capa fina de sustrato semiconductor fue preparada depositando $0.4 \mu\text{L}\cdot\text{mm}^{-2}$ (50 mm^2 de área geométrica expuesta al electrolito) de una suspensión 0.3 M de WO_3 (0.4 M de TiO_2 , P25). Posteriormente, fue secada al aire a 50-60°C durante toda una noche. Los espectros fueron obtenidos promediando 50 interferogramas, adquiridos con una resolución de 8 cm^{-1} y un ángulo de incidencia de 45°. Como espectro de referencia, se empleó normalmente una disolución de HClO_4 0.1 M o del electrolito de fondo correspondiente sin aditivos. Los espectros de las especies en disolución fueron adquiridos sobre el mismo prisma de ZnSe sin capa fina de óxido.

La célula empleada consiste en un sistema de doble rosca, formada por una canasta y base de acero inoxidable, una peana de teflón y un cilindro de vidrio. La canasta alberga el semicilindro de ZnSe; la peana de teflón se enrosca con la base metálica. Ajustando el sistema de roscas, se consigue fijar la peana al prisma. Finalmente, enroscando el vidrio se define el recinto de la célula.

3.1.2.b. Espectroscopía Raman.^{5,10}

Esta espectroscopía se ha aplicado tanto al estudio de la interfase semiconductor/disolución como al de las fases nanoscópicas propiamente dichas. En este último caso, la información obtenida se refiere a la estructura cristalina (y al grado de cristalinidad) de las nanopartículas objeto de estudio. Para poder obtener información de la dispersión inelástica debida a las moléculas adsorbidas en la superficie de un semiconductor, resulta necesario intensificar sus señales, dado que las líneas Raman son poco intensas (del orden de 10^{-7} de la intensidad incidente). Esta intensificación puede realizarse de dos modos:

- 1) Intensificación en superficie (Efecto SERS, *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*). Si se trabaja sobre sustratos arrugados electroquímicamente (principalmente de Au, Cu y Ag), la señal de los adsorbatos se intensifica. La rugosidad contribuye a aumentar la superficie específica del sustrato. Como consecuencia, se incrementa el número de moléculas de adsorbato polarizadas, aumentando así su señal Raman. Sin embargo, la intensificación ocurre principalmente a nivel del campo electromagnético de la radiación incidente y dispersada. Dos mecanismos alternativos han sido propuestos:
 - A) Intensificación electromagnética: el sustrato metálico, al ser irradiado, genera una amplificación superficial del campo electromagnético que incrementa la intensidad no sólo de la radiación incidente, sino también de la señal Raman.
 - B) Intensificación química: la interacción metal/adsorbato hace que aparezcan nuevos estados electrónicos por generación de un complejo de transferencia de carga. Este complejo es el responsable de la intensificación en la señal (resonancia).

Para estudiar la interfase semiconductor/disolución se puede aprovechar la extensión espacial de la intensificación depositando nanopartículas de semiconductor sobre un sustrato de Au activo en SERS.^{11,12}

- 2) Intensificación por resonancia (RRS, *Resonance Raman Spectroscopy*). Su uso en la interfase semiconductor/disolución se aprovecha de la formación de un complejo superficial de carga (ej. catecol/anatasa¹³). Ocurre cuando la molécula cuyo espectro se quiere obtener, es capaz de absorber la luz de la fuente de excitación (láser). Si se utiliza una fuente de excitación visible, se

puede excitar electrónicamente el complejo superficial haciendo que su respuesta se intensifique por resonancia con la radiación. Este modo de intensificación es directamente aplicable a la interfase semiconductor nanoporoso/disolución, sin necesidad de un sustrato adicional.

Son varias las ventajas de la espectroscopía Raman. Podemos señalar su elevada resolución espectral y el hecho de que los espectros obtenidos en medio acuoso son absolutos, no como ocurre con FTIR en donde hay que referir el espectro a otro inicial. El agua no es un interferente serio, como en la espectroscopía IR, ya que su eficacia para dispersar la radiación es baja y genera una señal Raman no muy intensa.

Las medidas Raman de la tesis fueron realizadas con un espectrómetro LabRam, de Jobin-Yvon Horiba, en configuración de retrodispersión. En el instrumento que hemos manejado (microscopio confocal), la línea de excitación puede provenir de un láser He-Ne de 17 mW (632.8 nm), un láser Ar⁺ de 50 mW (514.5 nm), o de un láser de diodo de 100 mW (784.8 nm). Como detector, se usó un sistema CCD (charge-coupled device) con enfriamiento tipo Peltier. Se realizaron medidas con capas finas depositadas sobre vidrio conductor (ver sección 3.3), a circuito abierto o con control de potencial. En este último caso, se empleó una célula de teflon con una capa fina de óxido semiconductor soportada sobre una pieza de vidrio conductor ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) conectada como electrodo de trabajo, un hilo de Pt como contraelectrodo, y un electrodo de referencia de Ag/AgCl/KCl (sat.). En la Fig. 3.6a,¹⁴ se observa un esquema de la célula. También se hicieron medidas con dispersiones de óxidos semiconductores usando una célula de capa fina (Fig. 3.6b¹²). Esta célula consiste en un sistema de cierre con dos partes de acero inoxidable entre las que se insertan varias piezas espaciadoras de teflon que definen el recinto de sección circular a muestrear, con un espesor de 80 μm . Este recinto se cierra con una ventana de cuarzo, y finalmente todo el sistema se sella con un sistema de rosca.

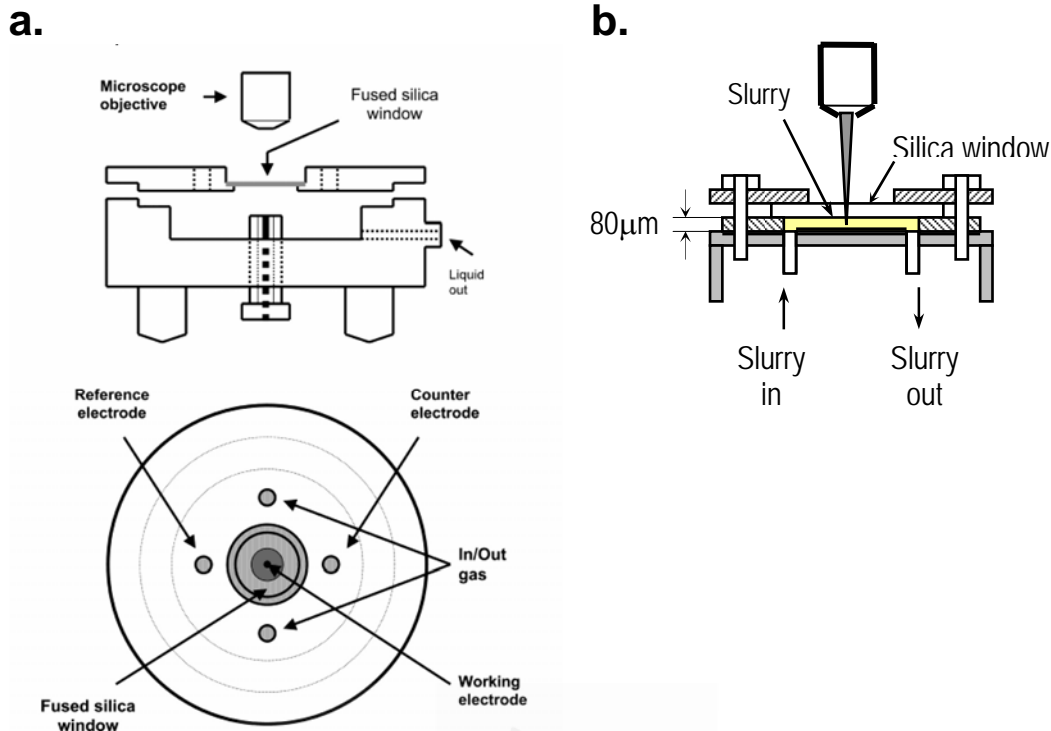


Figura 3.6 Esquema de la célula espectroelectroquímica (a) y de capa fina (b) empleadas en las medidas Raman con películas nanocristalinas de semiconductor (a) o dispersiones concentradas de partículas semiconductoras (b).

3.1.2.c. Espectroscopía UV-Visible.⁵

Mediante los espectros UV-Visible podemos obtener información relacionada con las transiciones entre niveles electrónicos de las moléculas o materiales. Cuando se usa con polvos o capas finas muy dispersivas, como es el caso de muestras nanocristalinas, en las que el tamaño de los agregados está por encima del rango de longitudes de onda de la radiación incidente, esta última puede ser parcialmente reflejada, parcialmente dispersada y parcialmente absorbida por la muestra. Por ello, deben tenerse en cuenta todas las contribuciones

$$A + T + R = 1 \quad (3.3)$$

donde A , T y R son las intensidades relativas de radiación absorbida, transmitida, y reflejada y/o dispersada, respectivamente. La radiación absorbida por la muestra, a su vez, puede absorberse por las partículas, difractarse en los límites de grano, reemerger en la superficie y contribuir a la radiación reflejada (Fig. 3.7).

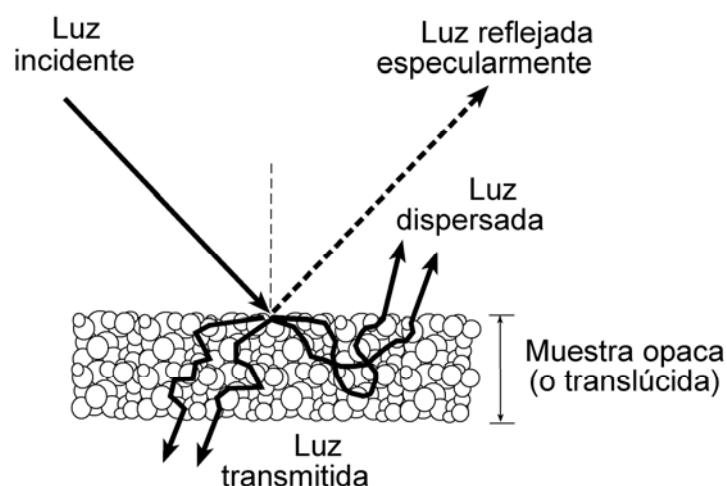


Figura 3.7 Ilustración esquemática con las trayectorias de la radiación al incidir sobre una muestra dispersiva.⁵

Para medir eficazmente los espectros de reflectancia (o transmitancia) difusa, propios de muestras dispersivas, es necesario el uso de una esfera integradora (Esfera de Ulbricht). Se trata de una esfera con un recubrimiento interno que es fuertemente dispersivo y muy poco absorbente. Cuando la radiación emitida por la muestra entra en la esfera, sufre múltiples reflexiones internas que permiten recuperar toda la radiación dispersada, hasta que ésta alcanza el detector (Fig. 3.8).

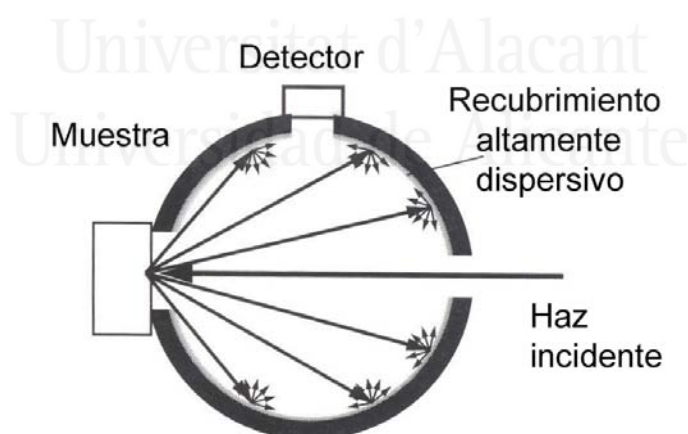


Figura 3.8 Configuración de la esfera de Ulbricht para una medida de reflectancia difusa.⁵

Las medidas de reflectancia difusa suelen realizarse en el rango UV-Visible en vez del IR porque:

- a) La dispersión es mucho más eficaz a longitudes de onda pequeñas.

- b) No existen sustratos idealmente dispersivos y no absorbentes en el rango del IR medio. El sulfato de bario es un candidato ideal como recubrimiento altamente dispersivo en el UV-Visible.

Cuando las muestras están disueltas o bien son capas finas transparentes (como las electrodepositadas), se trabaja con una configuración típica de doble haz sin esfera integradora. Los espectros mostrados en la memoria se obtuvieron usando un espectrofotómetro UV-2401 PC Shimadzu. La esfera integradora empleada con muestras dispersivas fue un modelo ISR-240A Shimadzu, con un diámetro de 60 mm y un recubrimiento interno de BaSO₄.

3.1.3. Técnicas Microscópicas.

Las técnicas microscópicas empleadas han sido útiles desde un punto de vista de la caracterización tanto morfológica como composicional de las muestras, así como para analizar el alcance espacial de diferentes fotoefectos. A continuación, exponemos brevemente cuál es el fundamento de las técnicas empleadas, así como el uso que se ha hecho de ellas.

Las microscopías electrónicas (de barrido y transmisión) utilizan como fuente de excitación un haz de electrones focalizado mediante campos electromagnéticos. Una vez la muestra es excitada, se producen varios fenómenos: emisión de luz, emisión de electrones secundarios y Auger, emisión de rayos X, etc. Ambas técnicas requieren de un alto vacío.

3.1.3.a. Microscopía de Barrido (SEM).¹⁵

En este caso, se hace incidir el haz de electrones sobre la muestra y se analizan los electrones retrodispersados (aquellos que colisionan con la densidad electrónica de los átomos y son dispersados elásticamente), electrones secundarios o rayos X (Fig. 3.9). El haz incidente se desplaza sobre la muestra haciendo un barrido x-y de forma que la posición en que se encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición de brillo, proporcional a la señal emitida. El haz incidente está constituido por electrones con una energía de entre 5 y 30 keV.

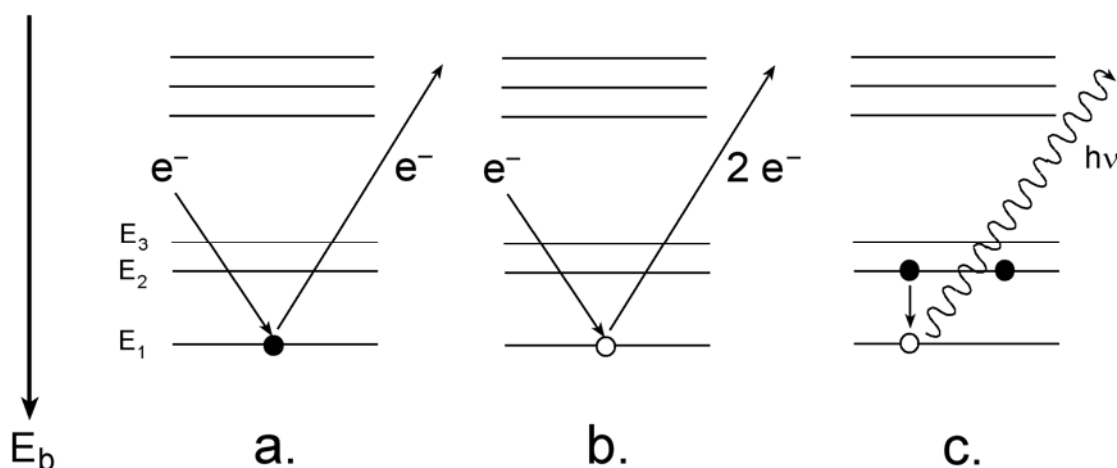


Figura 3.9 Esquema con los procesos inducidos cuando un haz de electrones incide sobre los niveles energéticos de un átomo: (a) dispersión elástica de electrones, (b) emisión de electrones secundarios y (c) emisión de rayos X. E_b representa la energía de enlace de los niveles energéticos. ● simboliza un electrón, ○ simboliza un hueco o vacante electrónica.

La señal de electrones secundarios se forma en una delgada capa superficial. Al emitirse un elevado número de ellos, es posible ver un buen contraste. Por otra parte, al ser electrones de baja energía (< 50 eV), pueden ser desviados con facilidad, pudiéndose obtener información de zonas que no estén a la vista del detector. Mediante los electrones retrodispersados, se obtiene información de la variación en la composición superficial de la muestra. Por contraste de brillo, es posible detectar diferentes dominios atómicos presentes en la superficie, aunque no exista variación topográfica en los dominios. Finalmente, mediante los rayos X emitidos por la muestra, es posible obtener información sobre los elementos presentes y su concentración.

Las muestras empleadas en SEM deben ser altamente conductoras ya que, de no ser así, durante la irradiación se produce una acumulación de carga que desvía el haz electrónico y, como consecuencia de ello, aparecen distorsiones en la imagen. Por ello, si las muestras analizadas son aislantes, se deben recubrir con una capa de Au para poder estudiarlas. Las medidas SEM han permitido analizar la topografía superficial de las capas nanocristalinas a nivel micrométrico, así como determinar el espesor medio de los electrodos empleados. Estas medidas se han realizado, en su mayoría, usando un microscopio HITACHI S-3000N, disponible en los Servicios Técnicos de la Universidad de Alicante, o bien un modelo HITACHI S-4800 (con emisión de campo), disponible en el Department of Chemical Engineering, perteneciente a la Pohang University of Science and Technology (Postech) en Corea del Sur.

3.1.3.b. Microscopía de Transmisión (TEM).¹⁶

El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes. Para que se produzca la transmisión de electrones a través de la muestra, es necesario que ésta sea delgada, es decir, transparente a los electrones.

Las imágenes TEM se obtienen mediante contraste. El enfoque de la imagen se consigue mediante un complejo sistema de campos electromagnéticos, que actúan como lentes. En el sistema utilizado hay tres tipos de lentes: una lente objetivo, una lente intermedia y una lente focalizadora (Fig. 3.10). Estas lentes actúan de forma combinada para definir o bien la imagen o bien el patrón de difracción de la muestra:

- 1) La lente objetivo focaliza los electrones transmitidos por la muestra. Los dispersa para formar un patrón de difracción en el plano focal posterior, y los recombina para formar una imagen en el plano imagen.
- 2) Ajustando la lente intermedia para que su plano objeto sea el plano imagen de la lente objetivo, se obtendrá la imagen en pantalla.
- 3) Finalmente, el plano imagen de la lente intermedia actúa como plano objeto de la lente proyectora, que amplifica la imagen mostrada en la pantalla.

Los electrones transmitidos a través de la muestra inciden sobre una placa fosforescente, en donde se registra la imagen. Las zonas oscuras corresponden a átomos o dominios pesados, con una elevada densidad electrónica y que desvían fuertemente los electrones incidentes. Al desviarse, no llegan a la placa fosforescente. Las zonas más claras, al contrario, se refieren a zonas con átomos ligeros, que desvían muy poco los electrones. En consecuencia, llegarán con facilidad a la placa, generando una mancha clara.

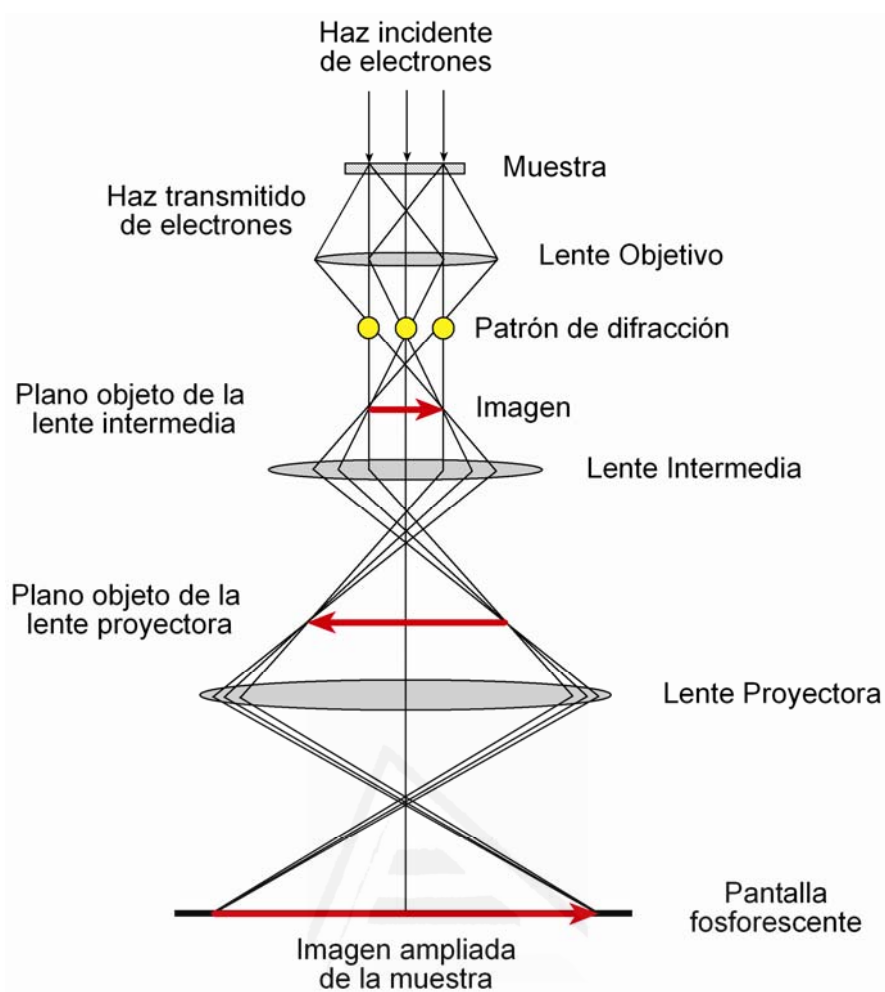


Figura 3.10 Esquema de la óptica electromagnética necesaria para la formación de imágenes con un microscopio TEM.

Las muestras se preparan sobre placas con rejillas micrométricas. La muestra se dispersa sobre un polímero que se deposita en la placa. Esta placa es introducida en el sistema de vacío del microscopio. Una vez seleccionada una de las rejillas, se observa y analiza la muestra contenida en ésta. Simultáneamente, se pueden obtener espectros EDX, que surgen del análisis de los rayos X que emite la muestra cuando es irradiada con electrones. Se utilizan para determinar la composición elemental de la muestra.

Las imágenes TEM fueron obtenidas en los Servicios Técnicos de la Universidad de Alicante, usando un microscopio de emisión termoiónica JEM-2010 de JEOL que trabaja con un filamento de LaB_6 . El voltaje se fija normalmente en 200 kV, aunque puede fijarse también en 100, 120 y 160 kV. La resolución de línea es de 0.14 nm, mientras que la resolución de punto es de 0.25 nm.

3.1.3.c. Microscopía de fuerza atómica (AFM).^{15,17}

Esta técnica se encuadra dentro de las microscopías de barrido de sonda (SPM, *Scanning Probe Microscopies*). Se basan en el uso de una sonda de tamaño nanométrico que es sensible a variaciones muy pequeñas en alguna magnitud medible cuando se barre la muestra, tal como la corriente que circula entre la muestra y la sonda (STM, microscopía túnel de barrido) o la deflexión de la punta (AFM). La gran ventaja de este tipo de técnicas es que permiten acceder a una representación a escala atómica o nanométrica de la estructura superficial de la muestra.

La microscopía de fuerza atómica (AFM) se basa en la variación de la fuerza de interacción que aparece entre una punta y la superficie de una muestra. Dado que esta fuerza aparecerá independientemente de la conductividad de la muestra, esta microscopía también puede aplicarse al estudio de aislantes. Se basa en el uso de un *cantilever* (fleje), en cuyo extremo se coloca una sonda (punta); al acercarse el sistema a la superficie de una muestra, la punta sufrirá una fuerza de interacción con los átomos circundantes. Esta fuerza flexionará el *cantilever* hacia arriba o hacia abajo, según el carácter repulsivo o atractivo de la fuerza, respectivamente. Las flexiones del *cantilever* son controladas por la deflexión de un haz láser que incide sobre el mismo (Fig. 3.11). Conforme se escanea la superficie (plano x - y), se pueden medir estas variaciones en la posición del *cantilever* (altura z), obteniéndose una imagen de la superficie. Además de contener información x - y , contiene información en z de manera que permite obtener verdaderas representaciones tridimensionales (topográficas) de la superficie. Se distingue en esto de la microscopía túnel de barrido. El control de la posición durante el barrido se hace usando materiales piezoeléctricos.

Para obtener la imagen topográfica de la muestra, el barrido puede hacerse o bien en la modalidad de contacto directo, en la que la punta está en contacto permanente con la muestra, o bien en la modalidad de contacto intermitente (*tapping mode*), en la que la punta oscila con una frecuencia dada (del orden de 270 kHz), con lo que permanece en contacto con la muestra un tiempo mínimo por cada oscilación. Este modo es más conveniente por ser menos destructivo, ya que un contacto permanente con la muestra puede ocasionar daños superficiales.

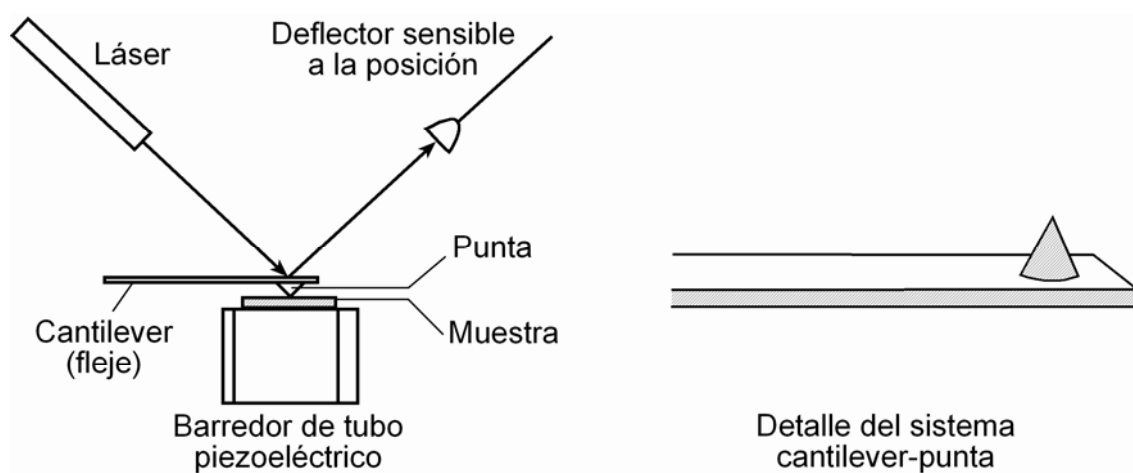


Figura 3.11 Esquema con las partes de un sistema AFM convencional, con el detector óptico de la flexión del fleje.¹⁵

Las imágenes AFM presentadas en esta tesis se obtuvieron con un sistema Nanoscope 5 de Digital Instruments. Se obtuvieron en “tapping mode” utilizando puntas (Modelo RTESP, Veeco Instruments) de Si atacado con la pirámide rotada para un mejor perfil en muestras con características en altura de más de 200 nm.

3.1.3.d. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).¹⁵

Se trata de una técnica que ofrece información acerca de la composición atómica de la muestra, así como del estado de oxidación de los elementos químicos analizados. Es altamente sensible (excepto para H y He), y permite hacer un análisis de la composición elemental de las superficies de sólidos. Se basa en la emisión de electrones de niveles energéticos internos de los átomos, cuando éstos son irradiados con un haz monocromático de rayos X. En la Fig. 3.12 se resumen todos los posibles procesos de emisión inducidos por el haz incidente.

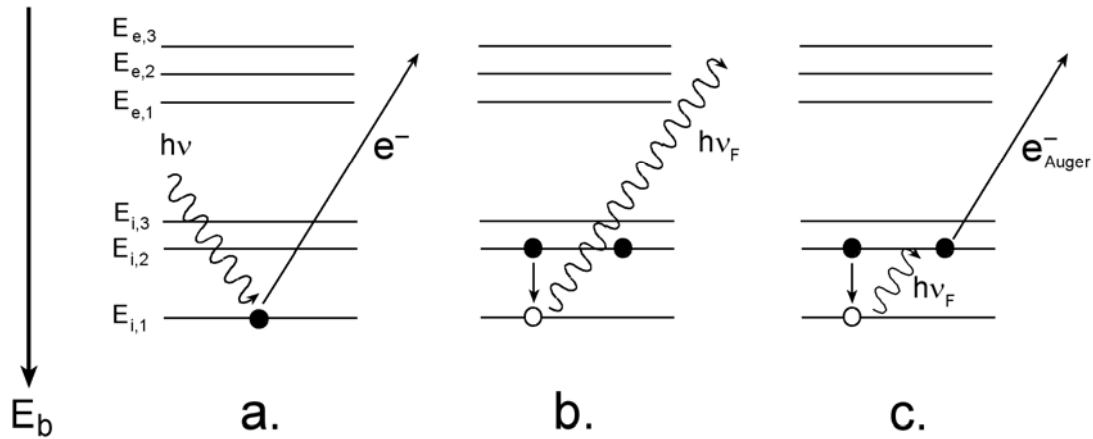


Figura 3.12 Esquema con los principales procesos inducidos cuando un átomo es irradiado con rayos X monocromáticos: (a) Emisión de fotoelectrones (XPS), (b) Emisión de fotones fluorescentes (XFS), (c) Emisión de electrones secundarios (Auger). E_i representa los niveles energéticos internos y E_e los niveles energéticos externos del átomo. E_b representa la energía de enlace de los niveles energéticos. ● simboliza un electrón, ○ simboliza un hueco o vacante electrónica.¹⁵

Cuando el haz de rayos X incide sobre la muestra, sus átomos pueden emitir electrones desde niveles energéticos internos (Fig. 3.12a), denominados fotoelectrones. Estos electrones son estudiados mediante XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*). Una vez emitidos, se genera una vacante o hueco en el nivel, que es ocupado por electrones de niveles superiores; este proceso genera fotones de fluorescencia de rayos X (Fig. 3.12b), que se pueden analizar mediante XFS (*X-ray Fluorescence Spectroscopy*). En el caso que estos fotones incidan sobre electrones de niveles superiores, pueden emitir más electrones secundarios, denominados Auger (Fig. 3.12c); éstos se determinan mediante espectroscopía Auger.

Un espectro XPS está formado por varios picos correspondientes a diferentes átomos. La posición de los mismos va a depender del entorno químico del átomo, es decir, del número de electrones de valencia y de los tipos de enlace que tenga con otros átomos. Este hecho permite distinguir los estados de oxidación de un mismo tipo de átomo, ya que tendrán picos diferenciados. Para obtener el espectro se registra la cantidad de electrones emitidos en función de la energía de enlace (E_b) de los mismos, que se puede calcular como:

$$E_b = h\nu - E_k - \Phi \quad (3.4)$$

donde $h\nu$ es la energía de los fotones de rayos X incidentes, E_k es la energía cinética de los electrones emitidos por los átomos de la muestra y Φ es la función de

trabajo del sólido analizado. La energía de enlace de un electrón es característica de cada átomo, del orbital en que se encuentre y de su estado de oxidación.

Las medidas de XPS de la tesis fueron realizadas en los Servicios Técnicos de la Universidad de Alicante y en la School of Environmental Science and Engineering, perteneciente a la Pohang University of Science and Technology (Postech) en Corea del Sur. El equipo empleado en el primer caso fue un VG-Microtech Multilab 3000, con un analizador de electrones semiesférico con 9 *channeltrons* de energía de paso de 2 a 200 eV y una fuente de radiación de rayos X con ánodos de Mg y Al. En Corea del Sur se empleó un espectrómetro Kratos XSAM 800pci, con ánodos de Mg y línea excitatriz a 1253.6 eV.

3.1.3.e. Microscopía de Barrido para la Caracterización de Semiconductores (SMSC).

Se trata de un microscopio de barrido de punto luminoso^{18,19} que permite obtener imágenes (mapas) de diferentes efectos fotoinducidos.^{20, 21} Esta técnica permite estudiar, por ejemplo, la extensión espacial del fotopotencial y la fotocorriente en un electrodo semiconductor. Brevemente, el sistema SMSC consiste en un microscopio invertido con una placa x-y que tiene una resolución de paso de 1 μm . El movimiento de la placa está controlado por ordenador, permitiendo escanear la superficie con un láser focalizado para adquirir imágenes digitales. La máxima resolución espacial de la técnica es de aproximadamente 4 μm con un punto de láser de 6 μm de diámetro.²² La fuente de luz láser puede ser monocromática o policromática; en nuestro caso, se puede usar un láser de iones Ar^+ (514.5 nm) de 110 mW de potencia o de He-Ne (632.8 nm) de 15 mW. El haz se focaliza a través del objetivo del microscopio invertido usando un filtro espacial y un conjunto de lentes de cuarzo. Antes de que el haz llegue a la muestra, un chopper mecánico modula la luz incidente con una frecuencia fija. La respuesta del electrodo a la perturbación óptica se obtiene usando un amplificador lock-in (EG&G PARC 521), que amplifica la señal cuya frecuencia es la del chopper, y un potencióstato analógico controlado por ordenador (Wenking POS2). En la Fig 3.13 aparece una fotografía del sistema experimental. En la Fig. 3.14 se tiene un esquema del mismo.

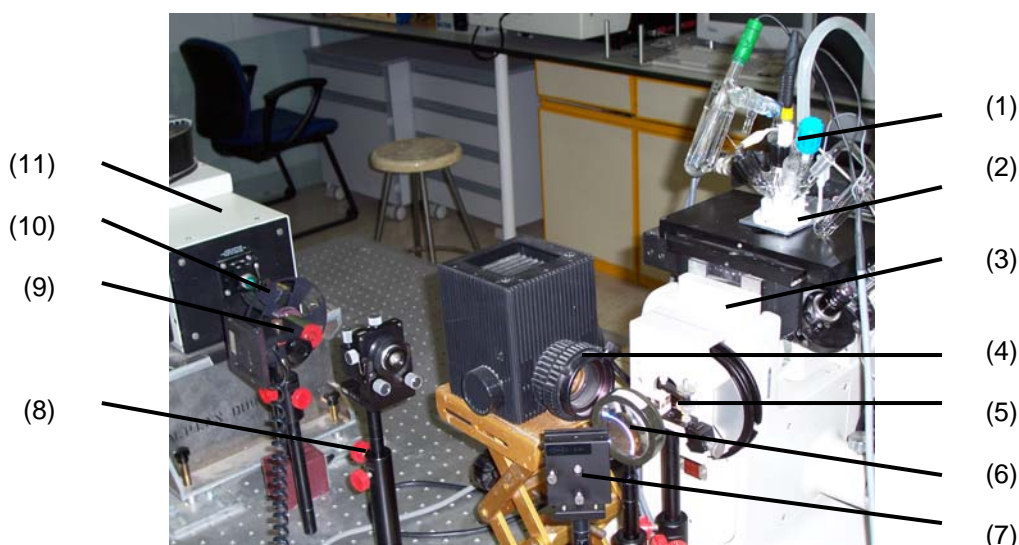


Figura 3.13 Configuración del SMSC: (1) Célula fotoelectroquímica, (2) Placa x-y, (3) Microscopio invertido, (4) Fuente de luz policromática, (5) Divisor del haz, (6) Lente de cuarzo, (7) Espejo, (8) Filtro espacial, (9) Chopper, (10) Filtro de densidad neutra, (11) Láser de Ar⁺.

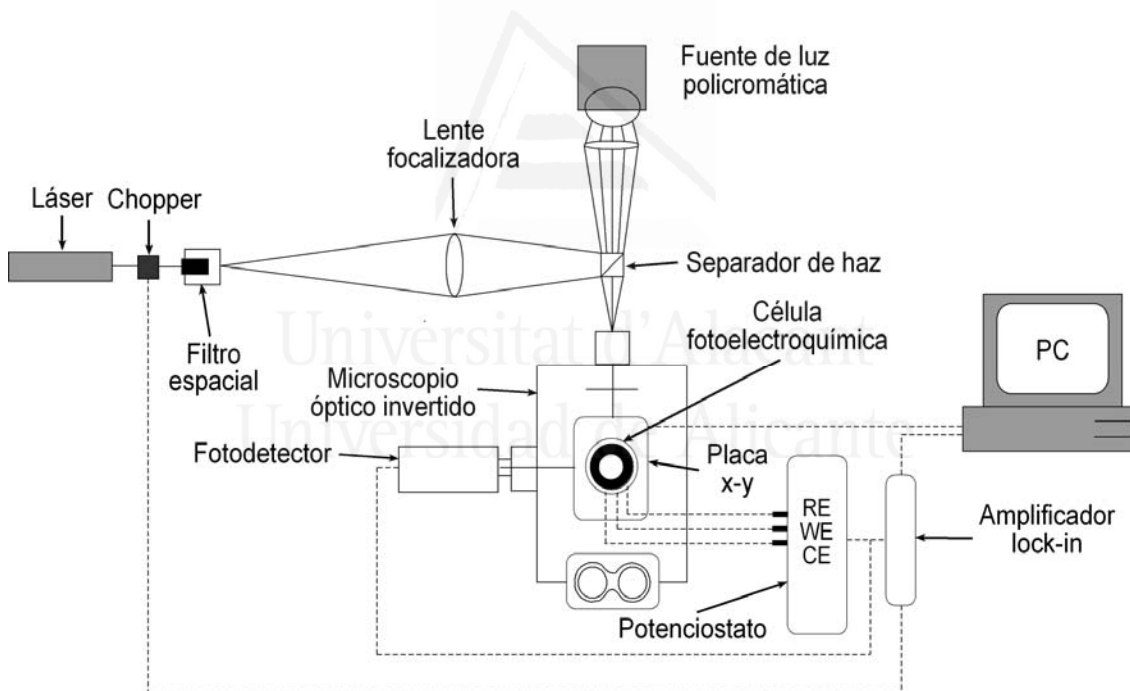


Figura 3.14 Esquema con las partes del sistema experimental SMSC.²³

La fuente de luz policromática se utiliza para obtener una imagen óptica de la zona del electrodo a escanear y para localizar sobre la misma el rectángulo a barrer y sus coordenadas. En lugar del fotodetector se puede colocar una cámara de vídeo para obtener una imagen óptica. Con el fotodetector, se pueden obtener imágenes de reflectancia de la superficie. La célula fotoelectroquímica empleada tiene una configuración algo distinta de la convencional. La luz entra a través de una ventana de cuarzo colocada en la parte inferior de la misma, perpendicular al haz láser focalizado a través del microscopio. El electrodo de trabajo, montado sobre un vástago de cobre

recubierto de teflón, se sitúa paralelo a la ventana y a poca distancia de ella. La focalización final del láser sobre la superficie del electrodo se produce variando la distancia entre el objetivo del microscopio invertido y la ventana de cuarzo. Tras realizar las medidas, obtenemos un mapa que representa cómo varía el fotoefecto medido con la posición (x,y) sobre un área seleccionada.

3.1.4. Otras Técnicas.

Aunque usadas en menor extensión que las anteriores, también se emplearon técnicas cromatográficas y de detección de oxígeno.

3.1.4.a. Electrodo Detector de Oxígeno.¹

En algunos experimentos fue necesario medir *in situ* la evolución de oxígeno molecular. Para ello, se empleó un electrodo detector de oxígeno u oxímetro. Este tipo de electrodos se basan en los electrodos Clark, formados por un cátodo (de Pt normalmente), un ánodo y una membrana permeable al oxígeno. La medida de la corriente de reducción del oxígeno a agua (limitada por difusión) se correlaciona con la concentración de oxígeno presente; para ello es necesario calibrarlo en una atmósfera desoxigenada y otra saturada del gas.

Para realizar las medidas se empleó un electrodo de Knick Elektronische, modelo SE 302, acoplado a un medidor Portamess 913 Oxy, de la misma compañía. La calibración del electrodo fue realizada con la disolución de electrolito soporte desoxigenada (purgada con N₂).

3.1.4.b. Cromatografía Iónica (IC) y de Líquidos de Alta Resolución (HPLC).¹⁵

La cromatografía es una técnica analítica clásica, basada en la diferente interacción de las especies de una fase móvil -que se quiere analizar- con una fase estacionaria. Esta interacción específica permite separar los diferentes componentes de la muestra. Como ejemplos de interacciones o propiedades tenemos las diferencias en la fuerza electrostática entre la fase móvil y la estacionaria (cromatografía iónica), las diferentes constantes de distribución entre ambas fases (cromatografía de reparto), diferencias en el tamaño molecular (cromatografía de exclusión), etc. La cromatografía de líquidos de alta resolución es aquella en la que la fase móvil es líquida y la estacionaria es sólida (columna cromatográfica). Los ejemplos mencionados anteriormente son clases de HPLC.

Las medidas cromatográficas fueron realizadas con un cromatógrafo Agilent 1100 series. El sistema está equipado con un detector de diodo y una columna ZORBAX 300SB C18 (4.6 × 150 mm). El eluente empleado fue una disolución 0.1% ácido fosfórico y acetonitrilo (60:40 en volumen). Para la cuantificación de analitos iónicos, se empleó un cromatógrafo Dionex DX-120, equipado con una columna Dionex IonPac AS 14 (4 mm × 250 mm) y un detector de conductividad eléctrica. Para la determinación de aniones, se empleó como eluente una disolución 3.5 mM Na₂CO₃ / 1 mM NaHCO₃.

3.2. Células fotoelectroquímicas, de fotocatalisis y fuentes de iluminación.

Las células fotoelectroquímicas son parecidas a las células de 3 electrodos convencionales, con dos compartimentos, uno para el electrodo de referencia y otro para el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. La única diferencia radica en que poseen adicionalmente una ventana de cuarzo fundido, transparente a la radiación de la fuente de iluminación. La ventana se acopla a la célula usando una rosca con una junta de viton, que permite la estanqueidad del sistema, evitándose fugas de electrolito por la ventana. En la Fig. 3.15 aparece una fotografía de una célula fotoelectroquímica típica.

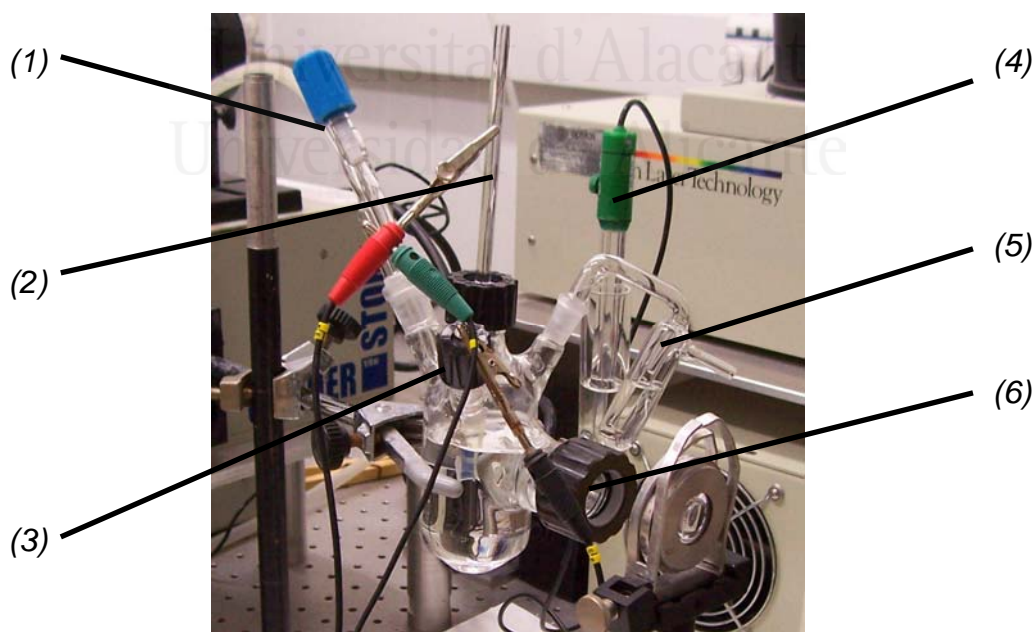


Figura 3.15 Elementos de una célula fotoelectroquímica típica: (1) Burbujeador de gases, (2) Electrodo de trabajo, (3) Contraelectrodo, (4) Electrodo de referencia, (5) Salida de gases, (6) Ventana de cuarzo fundido.

En todos los experimentos, se ha utilizado como contraelectrodo una espiral de hilo de Pt, y como electrodo de referencia, un electrodo de Ag/AgCl/KCl (sat.) ($E = 0.199$ V

frente ENH). El electrolito fue purgado o bien con N_2 o bien con O_2 , durante un tiempo de 30 min.

Como fuentes de iluminación, se ha utilizado luz policromática (todo el espectro) de dos tipos: lámpara de arco de Xe de 150 W (Bausch&Lomb) y de 300 W libre de ozono (Thermo Oriel) acoplada a un filtro de agua para minimizar la contribución IR del haz, que puede dar lugar a un calentamiento excesivo del electrodo de trabajo. En la Fig. 3.16 se muestra el espectro de emisión de la lámpara de 300 W. Utilizando una lente de sílice fundida entre la lámpara y la célula se consiguió o bien un haz de iluminación colimado o uno focalizado sobre la muestra. La intensidad del haz incidente fue medida con una termopila (Ophir Optronics 71964) conectada a un medidor de potencia óptica (Oriel modelo 70310). La luz monocromática fue obtenida por interposición de un monocromador motorizado (Oriel 74000). En algunos casos, se empleó un filtro de paso de banda de (355 ± 10) nm (Newport 10LF10-355). La intensidad fue medida en este caso mediante un fotodiodo de silicio calibrado (Termo Oriel 71608) conectado al medidor Oriel 70310. Las intensidades incidentes se variaron mediante la interposición de filtros de densidad neutra (Melles Griot).

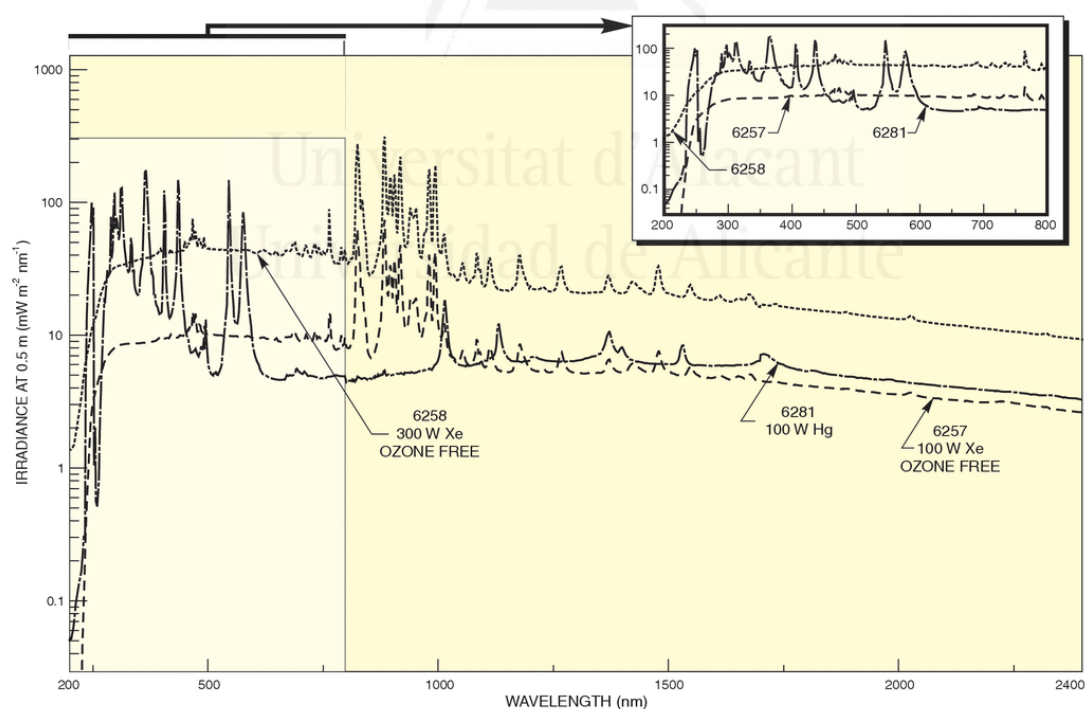


Figura 3.16 Espectro de emisión de la lámpara de 300 W, libre de ozono (Thermo Oriel), expresado como irradiancia en función de la longitud de onda. Información obtenida de la página web de Newport: www.newport.com.

Las medidas de fotocatalisis fueron realizadas con un reactor de vidrio Pirex de 30 mL (equipado con una ventana de cuarzo de 3 mm). El reactor fue iluminado con luz policromática proveniente de una lámpara de arco de Xe (300 W), pasada a través de

un filtro de luz UV ($\lambda > 300$ nm). La suspensión de TiO_2 fue preparada con una concentración de 0.5 g/L y ajustada al pH pertinente empleando soluciones concentradas de HClO_4 ó NaOH . Durante los experimentos, la suspensión fue agitada magnéticamente. Se extrajeron muestras de 1 mL con una jeringa y de forma intermitente durante el tiempo de reacción. Las muestras fueron filtradas a través de un filtro de PTFE (0.45 μm , Millipore) para eliminar las partículas de TiO_2 . Una vez filtradas, las muestras se analizaron mediante HPLC ó IC.

3.3. Preparación de electrodos nanocristalinos y monocristalinos.

Los electrodos empleados en todos los experimentos son capas finas nanocristalinas, es decir, forman una red porosa con tamaños de grano del orden del nanómetro. A la hora de prepararlos, debe elegirse un sustrato conductor adecuado, que a ser posible presente las siguientes características:²⁴

1. Ser transparente a la radiación visible-UV.
2. Favorecer la adhesión de las partículas del óxido sin afectar negativamente a su reactividad.
3. Tener carácter metálico.
4. Ser químicamente inerte.

La mejor opción es vidrio con una capa fina de SnO_2 dopada con F ($\text{F}:\text{SnO}_2$, FTO, *Fluorine Tin Oxide*) o In (ITO, *Indium Tin Oxide*) (vidrio conductor). El dopaje hace que el SnO_2 se comporte efectivamente como un metal (semiconductor degenerado con su nivel de Fermi en el interior de la banda de conducción). Por otra parte, la posición de sus bandas de conducción y valencia permite que exista una transferencia electrónica neta desde la banda de conducción de la mayoría de los semiconductores.²⁵

Los métodos empleados para preparar las dispersiones o disoluciones necesarias para generar las capas nanoestructuradas son los siguientes:

- a) Síntesis química: mediante la mezcla en las adecuadas proporciones de reactivos precursores, se pueden obtener dispersiones coloidales de los óxidos semiconductores. En algunas ocasiones, puede introducirse el sustrato de vidrio en la mezcla original y generar la capa *in situ*.²⁶
- b) Síntesis electroquímica: se procede de forma similar a la síntesis química, pero en este caso la fuerza impulsora de la formación de partículas nanoscópicas es una

polarización catódica del electrodo de trabajo. Más en particular, se usa una célula de 3 electrodos, donde la capa se deposita sobre la cara conductora de un vidrio FTO ó ITO (Electrodo de trabajo).

- c) Preparación a partir de polvos comerciales: se pueden preparar las dispersiones usando polvos nanoscópicos adquiridos comercialmente. Éstos se suelen moler, con el empleo de tensioactivos y disolventes apropiados, hasta formar una dispersión. Una vez obtenida la dispersión, debe depositarse sobre el vidrio conductor. Para ello, se dispone de dos estrategias diferentes:
- i) Depósito por el método *Dr. Blade*: la pasta generada (*slurry*) se deposita sobre el vidrio conductor, previamente fijado con dos tiras de cinta adhesiva que colocadas sobre el sustrato de vidrio, generan una especie de canal. Se coloca un cierto volumen sobre el vidrio (del orden de 10-20 μL) y se extiende usando una varilla de vidrio, hasta formar una capa uniforme, de espesor controlado. Con la superposición de varias cintas adhesivas se puede aumentar el espesor del electrodo a voluntad al hacer más profundo el canal sobre el que se deposita la muestra.
 - ii) Depósito por electroforesis: dado que las partículas de la dispersión coloidal presentan una cierta carga superficial, según el valor relativo del pH del medio respecto al pH del punto isoeléctrico, es posible desplazarlas a través del campo asociado a la diferencia de potencial aplicada entre dos electrodos. De esta manera, se puede depositar una capa de nanopartículas sobre un sustrato de vidrio conductor polarizado adecuadamente.

Finalmente, las partículas depositadas se sinterizan entre ellas y con el sustrato conductor usando un recocido (*annealing*) de los electrodos en una mufla a 450°C durante 1 hora aproximadamente. Después de enfriados, los electrodos deben conectarse eléctricamente a un hilo de Cu insertado en un capilar de vidrio, usando primero una pintura epoxi con Ag, que una vez seca, se sellará con una resina polimérica epoxi.

En la investigación correspondiente a esta memoria, se han usado electrodos de óxido de titanio y óxido de wolframio preparados por *Dr. Blade* o electrodeposición. Para el WO_3 , el método de electrodeposición^{27,28} consistió en disolver 2 g de polvo de tungsteno (APS, 12 μm , 99.9%, Alfa Aesar) en 10 mL de una disolución concentrada de peróxido de hidrógeno (30%, Prolabo). Cuando hubo terminado la reacción exotérmica, se

añadieron 100 mL de agua ultrapura (Millipore MilliQ, $18 \text{ M}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) y 30 mL de isopropanol (Merck p.a.). Ésta es la disolución de trabajo usada en una célula convencional de 3 electrodos, en donde se hizo el depósito. Como electrodo de trabajo se usó una pieza (1×3) cm^2 de vidrio FTO (Asahi Glass Co., Japón), una espiral de Pt como contraelectrodo, y un electrodo de Ag/AgCl/KCl (sat) como referencia. Se aplicó un potencial de -0.4 V al sustrato conductor durante un tiempo de entre 15 y 30 min. La mayoría de las películas se prepararon con un tiempo de depósito de 30 min, formándose una capa fina de $1.0 \mu\text{m}$ de espesor. La película adquirió una tonalidad azulada típica del WO_3 con cationes intercalados. Previamente a la emersión, se aplicó un potencial entre 0 y 0.2 V para desintercalar los cationes. Finalmente, se lavó el electrodo con etanol (Merck p.a.) y se recoció a 450°C al aire durante 1 hora.

Las pastas de WO_3 ó TiO_2 se prepararon mezclando 2 mL de agua destilada MilliQ con 0.2 mL de acetilacetona (99%, Aldrich) en un mortero. Se pesaron 15.8 g (WO_3) ó 6 g (TiO_2) del polvo nanoscópico comercial (WO_3 : 50 nm, 99%, PI-KEM Ltd. TiO_2 : anatasa 99.9%, 32 nm, Alfa Aesar; PI-KEM anatasa:rutilo 1:1, 35 nm, 99%; P25 Degussa-Hüls, anatasa:rutilo 4:1, 20 nm; rutilo Sachtleben 20 nm \times 40 nm) y se añadieron y mezclaron con la disolución anterior durante 15 min, hasta que se obtuvo una pasta homogénea. A continuación, se añadieron 8 mL de agua destilada gota a gota. En este punto, se obtiene una dispersión amarillo-verdosa (WO_3) o lechosa (TiO_2). Finalmente, se añadieron 100 μL del tensioactivo Triton X-100 (Aldrich) para estabilizar la dispersión. Previamente al depósito, la dispersión fue agitada con ultrasonidos durante 15 min. Después de la sonicación, se extendieron 20 μL de la dispersión sobre un sustrato FTO mediante el método *Dr. Blade*, descrito con anterioridad. El espesor resultante es de unas 10 μm para WO_3 y de 6-8 μm para las diferentes muestras de TiO_2 .

Se realizó un análisis microestructural de las muestras mediante la determinación de isotermas BET, espectroscopía Raman y microscopía electrónica de transmisión (TEM), después de separar la película nanoporosa de su sustrato (vidrio conductor). Se debe tener en cuenta que las imágenes se obtuvieron tras el tratamiento térmico a 450°C . La Fig. 3.17 muestra imágenes TEM representativas junto con las correspondientes distribuciones de tamaño de partículas. Las muestras de PI-KEM (anatasa:rutilo, 1:1, Fig. 3.17a) y P25 (anatasa:rutilo, 4:1, Fig. 3.17b) están caracterizadas por pequeños cristales con planos superficiales bien definidos. Las muestras de Sachtleben (rutilo) y Alfa Aesar (anatasa), por otra parte, consisten en pequeños cristales de forma elipsoidal y esférica, respectivamente (Fig. 3.17c y 3.17d), no observándose planos superficiales pronunciados. Se realizaron experimentos de

fisisorción de nitrógeno a 77 K para determinar el área superficial específica, y el volumen de poro de las muestras (Tabla 3.1), empleando un modelo AUTOSORB-6 con un desgasificador AUTOSORB DEGASSER, ambos de la marca Quantachrome, disponible en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante. En estos experimentos, se mide la cantidad de moléculas de nitrógeno adsorbidas por el sólido (poroso o pulverulento en nuestro caso) a temperatura constante (77 K); la medición puede realizarse volumétrica o gravimétricamente. Ajustando los datos a una isoterma BET, pueden obtenerse los moles de N₂ adsorbido correspondiente a una monocapa. Multiplicando esta cantidad por el área molar, se obtiene el valor del área superficial total.

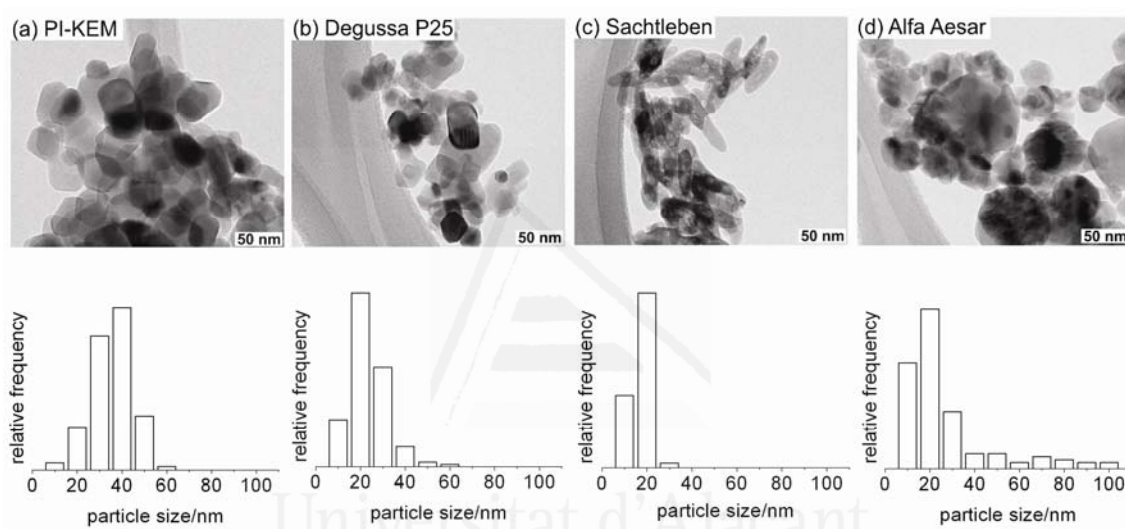


Figura 3.17 Micrografías TEM y distribuciones de tamaño de partícula (promediadas sobre 130 partículas) de pequeños cristales de (a) PI-KEM, (b) P25, (c) Sachtleben y (d) Alfa Aesar. Las partículas fueron desprendidas de los electrodos, dispersadas en etanol y depositadas sobre un sustrato de carbono. El tamaño de partícula se corresponde con el diámetro del mayor círculo que pudo ser insertado en la proyección de la partícula respectiva.

Muestra	Área superficial (m ² · g ⁻¹)	Espesor de la película (μm)	Volumen de los poros (cm ³ · g ⁻¹)
PI-KEM	27	8	0.10
P25	51	6	0.18
Sachtleben	62	8	0.20
Alfa Aesar	30	8	0.14

Tabla 3.1 Caracterización estructural de los electrodos nanocristalinos preparados a partir de diferentes muestras comerciales de TiO₂.

También se han preparado electrodos siguiendo otros métodos o “recetas”, en los que se han variado las cantidades de los reactivos anteriores. Uno de los métodos alternativos se basa en el uso de 4.6 mL de agua destilada, 60 μL de acetilacetona, 1 g del óxido nanocristalino y 100 μL de Triton X 100, para obtener la dispersión o pasta.

Una vez preparada la dispersión, se extienden 15 μL sobre el FTO, y se procede como en las etapas descritas previamente.

Los monocristales usados en las medidas de AFM y electroquímicas fueron preparados como sigue. Se emplearon monocristales de $\text{TiO}_2(110)$ dopados con un 0.075% en peso de Nb_2O_5 , tipo rutilo, adquiridos de *Commercial Cristal Laboratories Inc.* Las obleas ($10 \times 10 \times 0.5$ mm) fueron lavadas con acetona y activadas mediante un proceso descrito en la literatura,²⁹ consistente en varios ciclos de decapado químico con HF al 20% y durante 10 min, seguidos de un tratamiento térmico en aire a 500°C , durante 2 h. Para las medidas electroquímicas, se montaron sobre un vástago de Cu recubierto de teflón, haciendo el contacto eléctrico con pintura de Ag, y sellándolo con una junta y una rosca de teflón, que evitaba la penetración de electrolito en el contacto eléctrico; para las medidas AFM, los monocristales se pegaron con una cinta adhesiva de doble cara a un soporte metálico ferromagnético, que queda fijado al AFM con un imán.

3.4. Referencias

- ¹ A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, **1980**, John Wiley & Sons.
- ² M. Noel, K.I. Vasu, *Cyclic Voltammetry and the Frontiers of Electrochemistry*, **1990**, Aspect Publications Ltd.
- ³ Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, **1985**, John Wiley & Sons.
- ⁴ C.G. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*, **2007**, Elsevier B.V.
- ⁵ G. Gauglitz, T. Vo-Dinh, *Handbook of Spectroscopy*, vol. 1, **2003**, Wiley-VCH.
- ⁶ A.R. Hind, S.K. Bhargava, A. McKinnon, *Advances in Colloid and Interface Science*, **2001**, 93, 91.
- ⁷ J.M. Delgado, J.M. Orts, A. Rodes, *Langmuir*, **2005**, 21, 8809.
- ⁸ A. J. McQuillan, *Adv. Mater.*, **2001**, 12, 1034.
- ⁹ T. Nishide, F. Mizukami, *Thin Solid Films*, **1995**, 259, 212.
- ¹⁰ G. Turrel, J. Corset, *Raman Microscopy. Developments and Applications*, **1996**, Elsevier Academic Press.
- ¹¹ T. Lana-villarreal, J. M. Pérez, R. Gómez, *Surf. Sci.*, **2004**, 572, 329.
- ¹² T. Lana-Villarreal, J. M. Pérez, R. Gómez, *C. R. Chimie*, **2006**, 9, 806.
- ¹³ T. Lana-Villarreal, A. Rodes, J.M. Pérez, R. Gómez, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 12601.
- ¹⁴ R. Gómez, J. M. Pérez, J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Aldaz, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 9943.
- ¹⁵ D. Skoog, J. Holler, T. Nieman, *Principios de Análisis Instrumental*, 5ª edición, **2000**, McGraw-Hill.
- ¹⁶ D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: Diffraction* (vol. 2), **1996**, Plenum Press.
- ¹⁷ R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy. Methods and Applications*, **1994**, Cambridge University Press.
- ¹⁸ F. J. Navas, R. Alcántara, C. Fernández-Lorenzo, J. Martín, *Rev. Sci. Inst.*, **2009**, 80, 063102.
- ¹⁹ F. J. Navas, R. Alcántara, C. Fernández-Lorenzo, J. Martín-Calleja, *Rev. Sci. Inst.*, **2010**, 81, 035108.
- ²⁰ A.M. Chaparro, P. Salvador, A. Mir, *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, 424, 153.
- ²¹ T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, R. Gómez, P. Salvador, *Electrochem. Comm.*, **2006**, 8, 1784.

-
- ²² M. Turrión, B. Macht, P. Salvador, H. Tributsch, *Z. Phys. Chem.*, **1999**, 212, 51.
- ²³ P. Salvador, A. M. Chaparro, A. Mir, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 760.
- ²⁴ T. Lana-Villarreal, *Tesis doctoral*, **2004**, Université de Poitiers, Universidad de Navarra.
- ²⁵ H. Tada, A. Hattori, Y. Tokihisa, K. Imai, N. Tohge, S. Ito, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 4585.
- ²⁶ L. Vayssieres, N. Beermann, S.E. Lindquist, A. Hagfeldt, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 2, 233.
- ²⁷ L. Su, J. Fang, Z. Lu, *Mater. Chem. Phys.*, **1997**, 51, 85.
- ²⁸ M. Ulmann, C. Santato, J. Augustynski, V. Shklover, *Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage IV, Proceedings – Electrochemical Society*, **1997**, 97-13, 328.
- ²⁹ R. Nakamura, N. Ohashi, A. Imanishi, T. Osawa, Y. Matsumoto, H. Koinuma, Y. Nakato, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 1648.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universitat de Alicante

Capítulo 4

Caracterización Voltamétrica de Electrodo Nanocristalinos de Óxidos Metálicos

Capítulo 4. Caracterización Voltamétrica de Electrodo Nanocrystalinos de Óxidos Metálicos

4.1. *Introducción.*

4.2. *Modelización de la voltametría en oscuridad.*

4.3. *Medidas voltamétricas en oscuridad.*

4.4. *Estudio de la naturaleza de los estados superficiales y trampas electrónicas.*

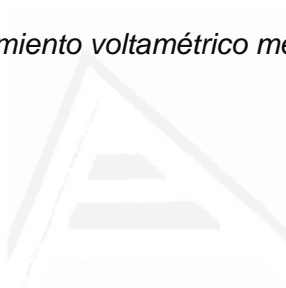
4.4.1. *Estudio de la naturaleza de la señal voltamétrica.*

4.4.2. *Estudio de la naturaleza de las trampas electrónicas.*

4.5. *Modificación del comportamiento voltamétrico mediante adsorción.*

4.6. *Conclusiones.*

4.7. *Referencias.*



4.1. Introducción.

Los electrodos nanocristalinos semiconductores están constituidos por nanocristales de óxidos metálicos soportados sobre un sustrato conductor.¹ Existen varios métodos de preparación. Uno de los que se emplean con más frecuencia es el conocido como *Dr. Blade* (Capítulo 3, sección 3.3). Consiste en extender sobre el sustrato conductor una pasta o suspensión preparada por dispersión de polvo nanoscópico y proceder a un tratamiento térmico (sinterizado). De esta manera se forma una red de nanopartículas aleatoria (RNN, *Random Nanoparticulate Network*²) con una elevada superficie específica y porosidad. La sinterización favorece que las partículas contacten entre sí y con el sustrato conductor, lo que permite el uso de la capa fina nanoporosa como electrodo.

Cuando los electrodos nanocristalinos se ponen en contacto con una disolución, ésta penetra toda la nanoestructura, permeando las partículas y alcanzando el sustrato conductor.² Las particulares características de estos sistemas permiten que sean capaces de acumular un gran número de electrones inyectados en la matriz sólida.³ Los factores responsables de tal capacidad son:

- El pequeño tamaño de las partículas.
- Una buena conectividad eléctrica entre los elementos (partículas) con tamaño nanoscópico.
- La presencia del electrolito, que, a efectos prácticos, actúa como una superficie equipotencial que rodea la red de nanopartículas.

Durante el barrido de potencial (en sentido negativo, ver sección 4.3), la carga electrónica inyectada es balanceada por iones móviles del electrolito, que apantallan los campos eléctricos normales a la superficie de la partícula en contacto con la disolución,⁴ y que incluso pueden insertarse (absorberse) en las partículas sólidas. En condiciones ideales, es posible controlar de una forma simple el nivel de Fermi de los electrones en la red semiconductor. El desplazamiento del nivel de Fermi hacia la banda de conducción del semiconductor produce un aumento homogéneo de la concentración de electrones en la película, que son transportados en el interior de la misma, principalmente, mediante difusión.^{5,6} Este aumento se refleja en la existencia de una capacidad diferencial intrínseca, debida a la acumulación electrónica.^{1,2,7} La

determinación experimental del valor de esta capacidad permitiría obtener, de forma directa y en condiciones ideales, la densidad de estados electrónicos (DOS, *Density Of States*) del semiconductor cerca del borde inferior de la banda de conducción.^{1,8-10} De forma experimental, es posible estudiar la densidad de estados mediante espectroscopía de impedancia,¹¹ voltametría cíclica,^{1,2} método de extracción de carga,¹² OCVD (*Open-Circuit photoVoltage Decay method*)¹³ y cronoamperometría,¹⁴ principalmente. Centrándonos en la voltametría, podemos distinguir diferentes comportamientos (Fig. 4.1):

1. Voltagramas casi puramente capacitivos (simétricos). La capacidad es debida a la acumulación de electrones en las nanopartículas,¹⁵ y también debida a la acumulación de carga en la doble capa de Helmholtz.
2. Voltagramas capacitivos distorsionados por resistencias en serie.^{16,17} La resistencia aparece debida al transporte de especies iónicas y/o electrones hacia o desde la interfase semiconductor/electrolito.
3. Voltagramas capacitivos con una resistencia en serie, y con una resistencia de transferencia de carga en paralelo (Fig. 4.2). En este caso, además, existen procesos de transferencia de carga en la interfase hacia especies aceptoras de electrones en disolución.

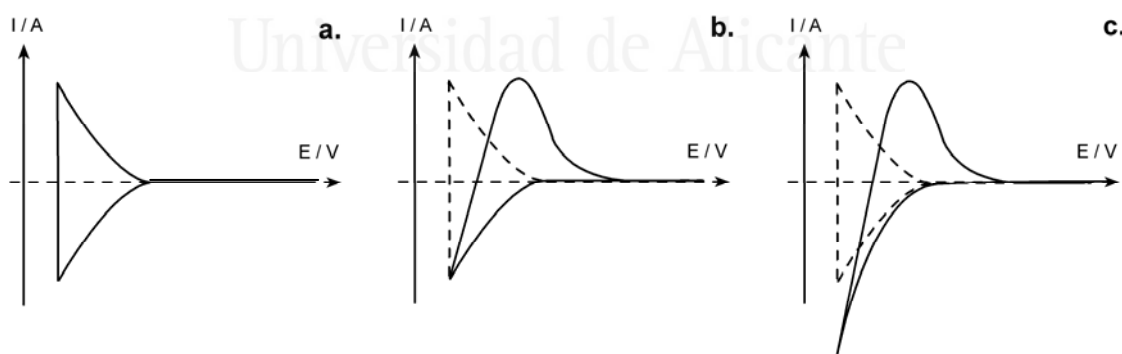


Figura 4.1 Esquema con los posibles casos de voltagramas en oscuridad: (a) casi puramente capacitivos, (b) distorsionado por una resistencia en serie, (c) con una resistencia en serie y una resistencia de transferencia de carga en paralelo.

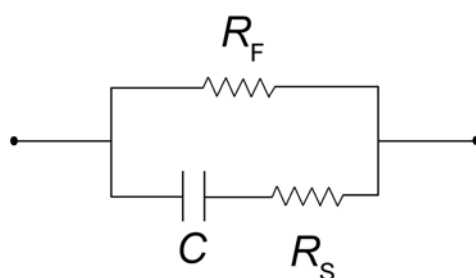


Figura 4.2 Esquema del circuito equivalente correspondiente a un voltograma capacitivo con una resistencia en serie (R_s) y una resistencia de transferencia de carga (farádica) en paralelo (R_F).

Otra característica particularmente interesante de los sistemas nanocristalinos es su elevada relación área superficial-volumen, lo que induce un gran número de estados superficiales que pueden actuar como trampas electrónicas. Estas trampas también pueden localizarse en defectos en el seno de las partículas y/o en los límites de grano entre partículas.¹⁸⁻²¹ Las trampas electrónicas pueden afectar al transporte electrónico, en concreto, a su movilidad y coeficiente de difusión.⁴ Además, cuando existan tanto electrones como huecos fotogenerados, estos sitios podrán actuar como centros de recombinación.

En este capítulo, vamos a centrarnos en la información que puede obtenerse a partir de la voltametría en oscuridad de electrodos nanocristalinos, así como en los diferentes modelos y tratamientos que han aparecido para entender el fenómeno de acumulación de carga en estos electrodos. Estudiaremos la naturaleza de los estados superficiales y/o trampas en las nanopartículas, en los que parte de los electrones son retenidos. Finalmente, mostraremos cómo se modifica el comportamiento voltamétrico cuando ciertas especies se adsorben sobre las partículas del óxido.

4.2. Modelización de la voltametría en oscuridad.

En ausencia de iluminación, cuando se varía el potencial de un electrodo nanocrystalino, es posible acumular carga en la estructura nanoporosa del mismo. Esta acumulación viene cuantificada por una capacidad, que tiene dos componentes principales en el caso de disoluciones electrolíticas relativamente concentradas (Fig. 4.3):¹

- 1) Capacidad derivada de un dieléctrico (C_H), donde la energía se acumula en el campo eléctrico ligado a la separación espacial de carga. Esta capacidad es ubicua en todas las interfases cargadas, como las barreras de Schottky y las capas de Helmholtz. En general, se relaciona con dos planos cargados y separados cierta distancia.
- 2) Capacidad química o intrínseca (C_μ), que proviene del aumento en el potencial químico de las especies (electrones) en el seno del material, originado por un incremento en su número (concentración). Esta capacidad es especialmente importante para materiales de intercalación y semiconductores nanocrystalinos.

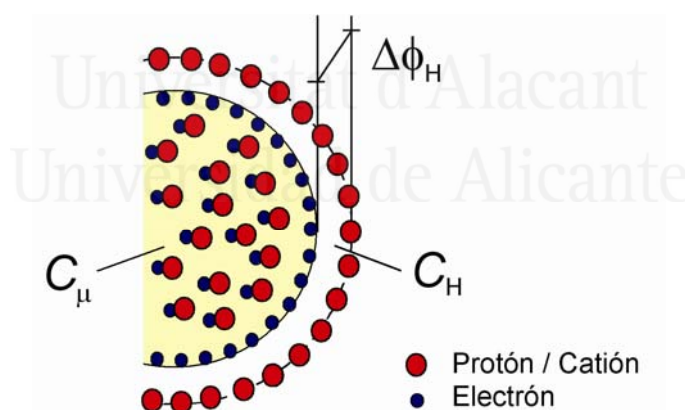


Figura 4.3 Esquema de una (nano)partícula con electrones y protones o cationes, tanto adsorbidos en superficie (C_H) como insertados en la partícula (C_μ).

La medida de la capacidad está directamente relacionada con la densidad de estados (DOS) de las partículas nanocrystalinas.^{4,7,9} Cuando el voltagrama se mide con velocidades de barrido suficientemente bajas, la película puede alcanzar el estado de equilibrio para cada estado de carga (reversibilidad), con lo que la medida voltamétrica reproduce con suficiente precisión la densidad de estados (DOS), aunque distorsionada por los efectos térmicos a temperatura ambiente.^{9, 22} El principal criterio

experimental de reversibilidad es que el voltagrama capacitivo sea simétrico respecto al eje del voltaje o energía. Sin embargo, aunque se haya propuesto que la voltametría cíclica puede dar información de la DOS, debe tenerse en cuenta que:

- 1) Puede producirse una variación de la diferencia de potencial en la capa de Helmholtz conforme se varía el potencial, lo que conduciría a una estimación por defecto de la DOS.
- 2) La zona del material que realmente responde a la variación del potencial (llenado o vaciado de estados) es la más exterior o cercana a la superficie de la nanopartícula; sabiendo que el coeficiente de difusión del hidrógeno atómico en el óxido de titanio es del orden de $D = 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$,²³ durante el tiempo medio de un ciclo voltamétrico (p.ej., de 0 a $-0.6 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ a 20 mV/s , el tiempo medio es de $\tau = 30 \text{ s}$) la penetración del hidrógeno (longitud de difusión, $L = \sqrt{D\tau}$) será de 1-2 nm, muy inferior al tamaño medio de las nanopartículas (decenas de nm). Por tanto, en estos casos, no se podría estimar la DOS total. Sin embargo, para nanoestructuras más delgadas, como nanohilos de 2 nm de diámetro (Fig. 4.4), su grosor es del orden de magnitud de la longitud de difusión del hidrógeno, con lo que en este caso particular se puede determinar la DOS total.

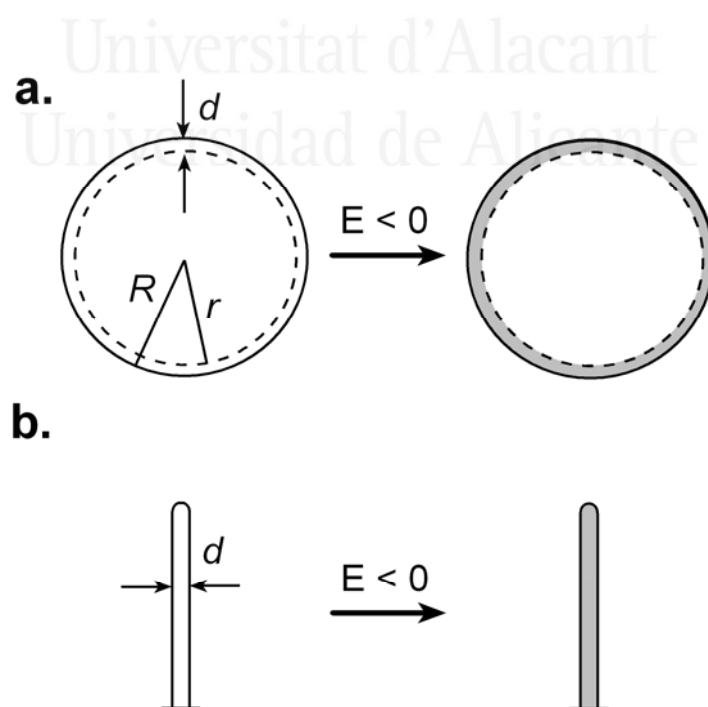


Figura 4.4 Esquema de una nanopartícula esférica (a) y un nanocable (b); se muestra el casquete esférico de espesor d (a) donde es retenida la carga durante un ciclo voltamétrico (área sombreada), cuando se aplica un potencial negativo. Nótese que el espesor d es del orden de magnitud del diámetro del nanocable. R es el radio exterior y r el radio interior del casquete ($d = R - r$).

Como se acaba de mencionar, existe una limitación inherente en los métodos voltamétricos para la obtención de la densidad de estados. Para mantener la electroneutralidad de la película nanocristalina bajo acumulación electrónica, se requiere que la carga electrónica creciente en las nanopartículas venga acompañada por la acumulación de carga positiva (iónica) en la interfase semiconductor/electrolito. La carga superficial cambia la diferencia de potencial en la capa de Helmholtz (en una magnitud igual a $\Delta\phi_H$); esta modificación inducirá un desplazamiento hacia arriba (en energía) de los límites de las bandas de conducción y valencia.⁴ En estas circunstancias, la escala de potencial no coincide con la de energía potencial electrónica, lo que impedirá una determinación precisa de la densidad de estados. La variación de la posición de las bandas (*band edge level unpinning*) puede ser cuantificada mediante un análisis del valor relativo de la capacidad (por unidad de superficie) de la capa de Helmholtz (C_H) y la capacidad química o intrínseca (C_μ). La capacidad total (C) será:

$$C = C_{FTO} + \frac{1}{\frac{1}{C_\mu} + \frac{1}{C_H}} = C_{FTO} + \frac{C_\mu C_H}{C_\mu + C_H} \quad (4.1)$$

dado que debemos considerar ambas contribuciones como condensadores en serie. Se ha tenido en cuenta que la carga puede igualmente acumularse en paralelo sobre el sustrato conductor (C_{FTO}), tal y como se esquematiza en la Fig. 4.5.

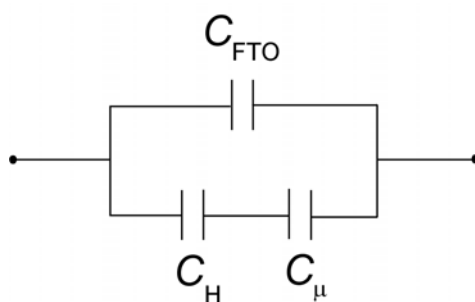


Figura 4.5 Esquema del circuito equivalente correspondiente a las componentes de la capacidad equivalente de un voltagrama capacitivo, con la capacidad del sustrato conductor (C_{FTO}) en paralelo con dos capacidades en serie: la capacidad de la capa de Helmholtz (C_H) y la capacidad intrínseca (C_μ).

Igualmente, C_H vendrá dada por:

$$C_H = \frac{\sigma}{\Delta\phi_H} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} \quad (4.2)$$

donde σ es la densidad de carga superficial, $\Delta\phi_H$ es la caída de potencial en la capa de Helmholtz, ϵ_0 es la constante dieléctrica en el vacío, ϵ_r es la constante dieléctrica relativa del medio donde se produce la separación de cargas ($\epsilon_r = 5-10$),²⁴ y d es la distancia de separación entre los planos paralelos de cargas eléctricas ($d = 0.5 \text{ nm}$)²⁴ en la interfase semiconductor-disolución (Fig. 4.3). Introduciendo los valores anteriores, obtenemos una capacidad de $\sim 20 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ para una nanopartícula de TiO_2 , que coincide con los valores tabulados en la literatura.²⁵ Teniendo en cuenta la rugosidad de los electrodos nanocristalinos ($\sim 500-600$), la capacidad de Helmholtz total será de $\sim 10 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$. Nótese que ésta es una estimación del orden de magnitud en el que oscilará C_H , no un cálculo preciso de su valor.

La relevancia del fenómeno de *band edge level unpinning* es mayor a medida que aumenta la capacidad intrínseca, es decir, cuando $C_\mu \geq C_H$, de acuerdo con el hecho que las bandas se desplazan simultáneamente con el desplazamiento del nivel de Fermi. En este caso, las variaciones de potencial se traducen en cambios de $\Delta\phi_H$ que inducen una baja velocidad de ganancia de densidad electrónica en la nanoestructura, lo que produce un aplanamiento progresivo del voltograma (que crecía inicialmente de forma aproximadamente exponencial). Si $C_\mu \gg C_H$ a cualquier potencial, entonces el nivel de Fermi está fijado (*Fermi level pinning*) y la capacidad toma un valor constante.

Teniendo en cuenta todos los procesos (faradaicos y capacitivos) posibles en la interfase semiconductor/disolución, es posible interpretar los voltogramas cíclicos, en base a elementos sencillos de un circuito eléctrico (capacidades y resistencias). A este respecto, es destacable el trabajo de Fabregat-Santiago y col.², que sirve hoy en día como referencia en este tema. Existen pocos precedentes en tal tipo de modelización, aunque sí que se ha abordado la modelización de la distribución de potencial en electrodos semiconductores nanoporosos.^{26,27} Conway y col.^{28,29} fueron los primeros en indicar que el comportamiento voltamétrico para electrodos porosos se puede describir con dos tipos de elementos eléctricos: una capacidad relacionada con la doble capa y/o los procesos redox, y una resistencia en serie relacionada con el transporte de especies cargadas.² Sin embargo, en sistemas nanoporosos de óxidos,

debemos considerar adicionalmente la capacidad química relacionada con la acumulación electrónica en las nanopartículas.

Analicemos cómo se puede modelizar esta capacidad química.³⁰ La probabilidad de que un estado con energía ε esté ocupado por un electrón viene dada por la distribución de Fermi-Dirac:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{kT}\right)} \quad (4.3)$$

donde ε_F es el nivel de Fermi del semiconductor, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta. La concentración de electrones (en equilibrio) en la banda de conducción se calculará como:

$$n = \int_{\varepsilon_c}^{\infty} \rho_c(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (4.4)$$

donde $\rho_c(\varepsilon)$ es la densidad de estados en la banda de conducción, que vendrá dada, en primera aproximación, por:

$$\rho_c(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi^2 \hbar^3} (2m_c)^{3/2} (\varepsilon - \varepsilon_c)^{1/2} \quad (4.5)$$

donde m_c es la masa efectiva de los electrones en la banda de conducción. El valor de $\rho_c(\varepsilon) d\varepsilon$ representa el número de estados con energía en el intervalo $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ y por unidad de volumen del cristal. Introduciendo (4.3) y (4.5) en la ecuación (4.4), concluimos:³¹

$$n = N_c \Phi_{1/2} \quad (4.6)$$

donde N_c es la densidad de estados efectiva en la banda de conducción y $\Phi_{1/2}$ una función adimensional. La primera viene dada por:

$$N_c = 2 \left[\frac{2\pi m_c kT}{(2\pi \hbar)^2} \right]^{3/2} \quad (4.7)$$

Sustituyendo los valores de las constantes, a 300 K, N_c vendrá dado por:

$$N_c(\text{cm}^{-3}) = 2.5 \times 10^{19} \left(\frac{m_c}{m_0} \right)^{3/2} \left(\frac{T}{300} \right)^{3/2} = 2.5 \times 10^{19} \left(\frac{m_c}{m_0} \right)^{3/2} \quad (4.8)$$

donde m_0 la masa del electrón en reposo. $\Phi_{1/2}$, denominada integral de Fermi-Dirac con índice $1/2$, viene dada por:

$$\Phi_{1/2}(\zeta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{z^{1/2}}{1 + \exp(z - \zeta)} dz \quad (4.9)$$

Nótese que se expresa en función de nuevas variables adimensionales $z \equiv (\varepsilon - \varepsilon_c)/kT$ y $\zeta \equiv (\varepsilon_F - \varepsilon_c)/kT$. Para valores suficientemente grandes del parámetro ζ , la integral puede evaluarse analíticamente:

$$\Phi_{1/2}(\zeta) = \begin{cases} \exp(\zeta), & \zeta < 0 \text{ y } |\zeta| \gg 1 \\ \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \zeta^{3/2}, & \zeta \gg 1 \end{cases} \quad (4.10)$$

El valor de la concentración de electrones podrá expresarse de acuerdo a dos funciones límite. Cuando $(\varepsilon_c - \varepsilon_F) \gg kT$, entonces $f(\varepsilon) \ll 1$. Se trata del caso de un semiconductor no degenerado, que verifica que la distribución de Fermi-Dirac puede aproximarse a la distribución de Boltzmann (alta dilución de los electrones). Diremos que un semiconductor es no degenerado si el nivel de Fermi cae en la banda prohibida y no está cercano a los bordes inferior y superior de la banda de conducción y de valencia, respectivamente. En tal caso:

$$n = N_c \exp\left(\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_c}{kT}\right) \quad (4.11)$$

Sin embargo, cuando $(\varepsilon_F - \varepsilon_c) \gg kT$, se cumple que $f(\varepsilon) \gg 0$. Estamos en el caso de un semiconductor degenerado, en el que el nivel de Fermi, al igual que en los metales, se encuentra dentro de la banda de conducción. Por tanto:

$$n = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} N_c \left(\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_c}{kT} \right)^{3/2} \quad (4.12)$$

Vamos a relacionar la concentración de electrones con la capacidad intrínseca. Ésta se define como:

$$C \equiv \frac{1}{2} \frac{dq}{dE} \quad (4.13)$$

donde $dq = -edn$ y $dE = -d\varepsilon_F / e$ (E es el potencial del electrodo, e es la carga fundamental). n es la concentración de electrones por unidad de volumen. C corresponde a una capacidad por unidad de volumen, donde $1/2$ es el factor de porosidad aproximado para electrodos nanoporosos. En electroquímica es costumbre trabajar con capacidades por unidad de superficie geométrica del electrodo. Esta última se puede calcular multiplicando por el espesor del electrodo (L):

$$C = \frac{e^2 L}{2} \frac{dn}{d\varepsilon_F} \quad (4.14)$$

Desde un punto de vista experimental, la capacidad (por unidad de área) puede derivarse a partir de:

$$j_c = \frac{dq}{dt} = \frac{dq}{dE} \frac{dE}{dt} = C \frac{dE}{dt} \Rightarrow C = \frac{j_c}{v} \quad (4.15)$$

donde j_c es la densidad de corriente capacitiva del voltograma, q es la carga por unidad de área geométrica del electrodo y v es la velocidad de barrido. La capacidad es directamente proporcional a la variación de la concentración de electrones con el nivel de Fermi. Para semiconductores degenerados ($f(\varepsilon) \gg 0$):

$$C = \frac{e^2 N_c L}{kT \sqrt{\pi}} \left(\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_c}{kT} \right)^{1/2} \quad (4.16)$$

mientras que en el límite de no degeneración ($f(\varepsilon) \ll 1$):

$$C = \frac{e^2 N_c L}{2kT} \exp\left(\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_c}{kT}\right) \quad (4.17)$$

Nótese que las ecuaciones (4.16) y (4.17) pueden escribirse en función del potencial teniendo en cuenta que $(\varepsilon_F - \varepsilon_c)/kT = e(E_c - E)/kT$. Según se deduce de la ec. (4.17), $(dE/d\log C) = 59$ mV/década (a 25°C). Recientemente, Bisquert y col.² han deducido una expresión equivalente a la ecuación (4.17) para la capacidad de los estados de la banda de conducción. Esta ecuación permite analizar cuál es la posición del borde inferior de la banda de conducción; si tomamos logaritmos naturales:

$$\ln C = \left[\ln\left(\frac{e^2 N_c L}{2kT}\right) + \frac{eE_c}{kT} \right] - \frac{e}{kT} E \quad (4.18)$$

Representando $\ln C$ frente E , obtendremos una línea recta de pendiente $-e/kT$ y ordenada en el origen $\ln\left(\frac{e^2 N_c L}{2kT}\right) + \frac{eE_c}{kT}$. De la ordenada en el origen se puede obtener el valor de E_c . La ecuación (4.18) demuestra que, en el límite de alta dilución (semiconductor no degenerado), el potencial de inicio de la acumulación de carga en el electrodo nanoporoso no coincide con el borde inferior de la banda de conducción. E_c está localizado a potenciales más negativos en el interior de la zona de acumulación. En la Fig. 4.6 aparece calculada la capacidad intrínseca teórica -dada por las ecuaciones (4.16) y (4.17)- para un electrodo de nanocables de rutilo (NW, *nanowires*). Los valores tomados para los diferentes parámetros experimentales se dan en el pie de figura. Cuando $E = E_c$, la capacidad toma un valor de 76.4 mF·cm⁻². Con línea punteada se representa la capacidad aproximada en la zona donde ε_F es cercano a ε_c y ninguno de los casos límite se aplica, que será intermedia entre ambos límites de degeneración.

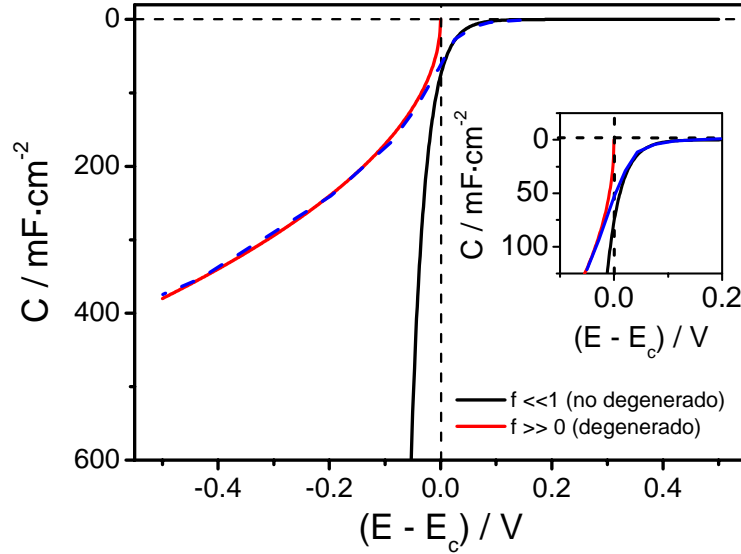


Figura 4.6 Curvas de capacidad calculadas para un electrodo de nanocables de rutilo (NW, *nanowires*), en el límite de degeneración (curva roja) y no degeneración (curva negra). Parámetros utilizados: $T = 298.15$ K, $m_c / m_0 = 9$, $L = 360$ nm, $N_c = 6.75 \times 10^{20}$ cm⁻³. La línea azul es sólo una guía aproximada.

Hasta ahora hemos considerado que la capacidad química es consecuencia del llenado de estados de la banda de conducción. Podemos asumir de manera alternativa que lo que se produce es el llenado de los estados distribuidos en la banda prohibida, cerca del borde inferior de la banda de conducción;² si esta distribución es exponencial ($g(\varepsilon)$):³²⁻³⁵

$$g(\varepsilon) = \frac{\Theta_t}{kT_c} \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_c}{kT_c}\right) \quad (4.20)$$

donde Θ_t es la densidad volúmica total de las trampas, y T_c es una temperatura característica que define el ensanchamiento de la distribución exponencial. La distribución se caracteriza por un coeficiente $\alpha_c = T/T_c$, que toma valores característicos cerca de 0.5. Se ha demostrado que la capacidad asociada tanto al llenado de los estados de la banda prohibida como de la banda de conducción varía exponencialmente con el potencial:²

$$C = \alpha_c \frac{e^2 \Theta_t L}{2kT} \exp\left(\alpha_c \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_c}{kT}\right) \quad (4.21)$$

Si comparamos con (4.17), la única diferencia formal es el parámetro α_c . Cuando $\alpha_c = 1$, ambas ecuaciones serán coincidentes.

Todas las ecuaciones deducidas anteriormente son válidas en el caso de que exista *band edge level pinning*. En caso contrario, podemos modificar el modelo mediante la introducción de un parámetro empírico (α), que tomaría valores comprendidos entre 0 y 1. Cuando $\alpha = 0$ la capacidad toma un valor nulo independiente del potencial, mientras que cuando $\alpha = 1$, los bordes de las bandas están fijados (*pinning*). Debe recordarse que estamos hablando únicamente de la capacidad química.

Cuando se varía el potencial, el nivel de Fermi y el borde inferior de la banda de conducción variarán según:

$$d\varepsilon_F = -e dE, \quad d\varepsilon_c = -e(1-\alpha) dE \quad (4.22), (4.23)$$

Consecuentemente:

$$d(\varepsilon_F - \varepsilon_c) = -e\alpha dE \quad (4.24)$$

Integrando la anterior ecuación entre el potencial de reposo (a circuito abierto) E_{oc} y E , obtenemos:

$$(\varepsilon_F - \varepsilon_c) = (\varepsilon_F - \varepsilon_c)_{oc} - e\alpha(E - E_{oc}) \quad (4.25)$$

Sustituyendo (4.25) en (4.11), para semiconductores no degenerados obtenemos que la concentración de electrones será:

$$n = n_0 \exp\left(\frac{-e\alpha}{kT}(E - E_{oc})\right) \quad (4.26)$$

donde se ha definido n_0 como la concentración de electrones cuando $E = E_{oc}$, y

viene dado por $n_0 = N_c \exp\left(\frac{(\varepsilon_F - \varepsilon_c)_{oc}}{kT}\right)$. Usando (4.13) y (4.26), obtenemos la

capacidad intrínseca:

$$C = \frac{e^2 n_0 L}{2kT} \alpha \exp\left(\frac{-e\alpha}{kT}(E - E_{oc})\right) \quad (4.27)$$

Se puede demostrar que (4.27) se reduce a la ecuación (4.17) cuando tomamos $\alpha = 1$, lo que valida la derivación realizada. Tomando logaritmos de la ecuación (4.27):

$$\ln C = \left[\ln\left(\frac{e^2 L N_c \alpha}{2kT}\right) + \frac{e}{kT} E_c \right] - \frac{e\alpha}{kT}(E - E_{oc}) \quad (4.28)$$

donde se ha expandido la expresión de n_0 . Representando $\ln C$ frente a $(E - E_{oc})$, obtendremos una línea recta, de pendiente $-\frac{e\alpha}{kT}$ y ordenada en el origen

$\left[\ln\left(\frac{e^2 L N_c \alpha}{2kT}\right) + \frac{e}{kT} E_c \right]$. Debemos destacar que, en este caso:

$(dE/d\log C) = (0.059/\alpha)$ V/década (a 25°C). Conocido el valor de α a partir de la pendiente, de la ordenada en el origen se puede deducir el valor de E_c . La expresión (4.28) se reduce a la expresión (4.18) si $\alpha = 1$. Nótese que el parámetro α tiene un significado físico distinto que α_c , y que, por tanto, no son comparables.

Para semiconductores degenerados, tendríamos:

$$n = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} N_c \left(\frac{(\varepsilon_F - \varepsilon_c)_{oc} - e\alpha(E - E_{oc})}{kT} \right)^{3/2} \quad (4.29)$$

A partir de la definición de n_0 , podemos deducir el valor de $(\varepsilon_F - \varepsilon_c)_{oc}$:

$$(\varepsilon_F - \varepsilon_c)_{oc} = kT \ln\left(\frac{n_0}{N_c}\right) \quad (4.30)$$

Sustituyendo (4.30) en (4.29), deducimos la capacidad:

$$C = \frac{e^2 N_c L}{kT \sqrt{\pi}} \alpha \left(\ln \left(\frac{n_o}{N_c} \right) - \frac{e \alpha (E - E_{oc})}{kT} \right)^{1/2} \quad (4.31)$$

Al igual que en el límite de no degeneración, tomando $\alpha = 1$, (4.31) se reduce a (4.16). En la Fig. 4.7, se recogen la familia de curvas calculadas con las ecuaciones (4.27) y (4.31), para un electrodo de nanocables y diferentes valores del parámetro α . Como se puede observar, a medida que disminuye el valor de α , disminuye significativamente la carga acumulada; igualmente, las curvas se van desplazando hacia potenciales más negativos (respecto al potencial de circuito abierto).

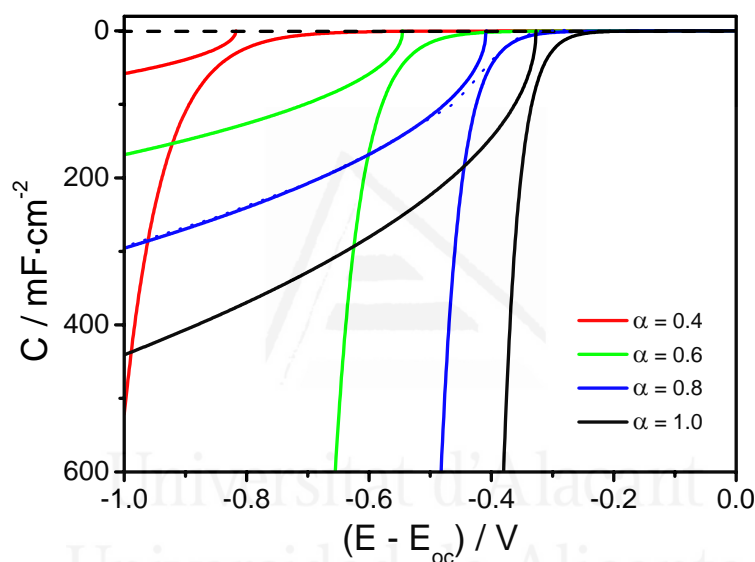


Figura 4.7 Curvas de capacidad simuladas para un electrodo de nanocables de rutilo, con valores variables del parámetro α . Nótese como la curva para $\alpha = 1.0$ coincide con la Fig. 4.3. La línea punteada azul representa la curva de capacidad total para $\alpha = 0.8$. Parámetros utilizados: $\alpha = 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$, $T = 298.15$ K, $m_c / m_0 = 9$, $L = 360$ nm, $n_0 = 2 \times 10^{18}$ cm $^{-3}$.

4.3. Medidas voltamétricas en oscuridad.

En la Fig. 4.8 aparece un voltagrama cíclico en oscuridad para un electrodo nanocristalino de TiO_2 . Como se puede observar, existen corrientes aproximadamente reversibles (señal A) a potenciales negativos, junto con un par de pequeños picos a potenciales más positivos (señal B). Este tipo de picos ya fue observado en 1995 por Grätzel y col.³⁶ La señal A se ha asignado al llenado de los niveles (continuos) de la banda de conducción o de los estados superficiales, que, generalmente, se admite que siguen una distribución exponencial en la banda prohibida.^{1,2} Los picos B han sido frecuentemente asignados a estados localizados (discretos) en la banda prohibida.^{20,36} Recientemente, se ha estudiado su naturaleza de forma electroquímica.^{37,38} A potenciales positivos, se encuentra una señal capacitiva casi constante, correspondiente a la superficie expuesta del sustrato conductor.

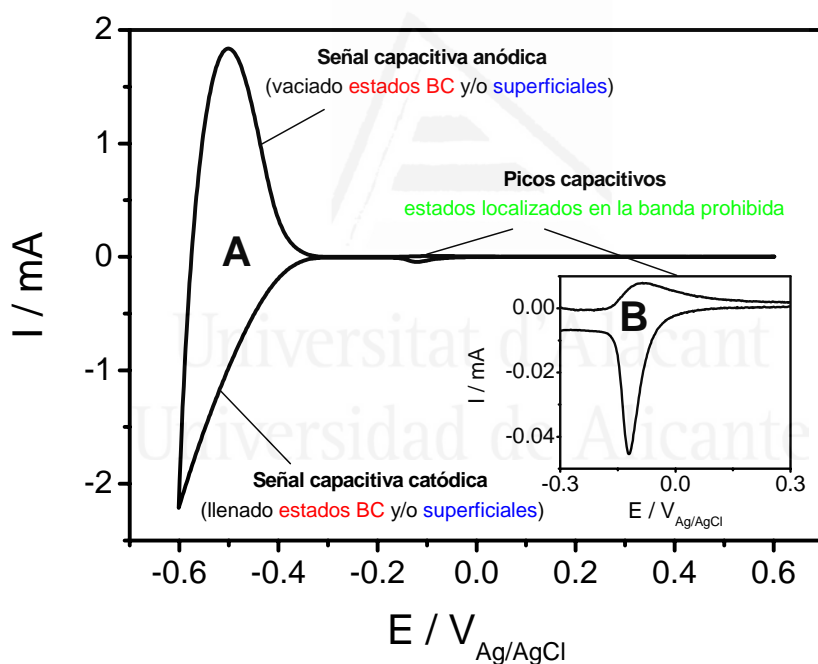


Figura 4.8 Ejemplo de voltagrama cíclico para un electrodo de nanocables de rutilo (NW, *nanowires*), de 2 nm de diámetro, en un medio HClO_4 0.1 M, purgado con N_2 . Se muestran las señales capacitivas asociadas con la acumulación de carga electrónica en los estados de la banda de conducción y/o de la superficie (A), o en los estados localizados en la banda prohibida (B). Área expuesta del electrodo: 2.3 cm^2 ; espesor del electrodo: 350 nm; velocidad de barrido: 20 mV/s.

Se podría pensar en la aplicación de la voltametría en oscuridad a la determinación de la posición del borde inferior de la banda de conducción (E_c). Este valor de potencial coincide sólo muy aproximadamente (ver sección anterior), con el inicio (*onset*) de corriente catódica, durante un barrido lento del potencial en dirección negativa. Por ejemplo, en la Fig. 4.9a se muestran los voltagramas para electrodos nanocristalinos de WO_3 (PI-KEM), rutilo (Sachtleben) y anatasa (Alfa Aesar), donde se aprecian diferencias significativas en el potencial de comienzo de la zona de acumulación. La intersección de la línea de corriente 0 con la extrapolación lineal de la rama catódica del voltagrama, nos dará una estimación muy aproximada del valor de E_c (Fig. 4.9b): $-0.17 \text{ V}_{\text{NHE}}$ (anatasa), $-0.04 \text{ V}_{\text{NHE}}$ (rutilo) y $0.20 \text{ V}_{\text{NHE}}$ (WO_3). Los valores obtenidos son cercanos a los reportados en la literatura (a $\text{pH} = 1.0$, $-0.10 \text{ V}_{\text{NHE}}$ para anatasa,³⁰ $-0.06 \text{ V}_{\text{NHE}}$ para rutilo^{39,40} y $0.25 \text{ V}_{\text{NHE}}$ para WO_3 ^{30,39}).

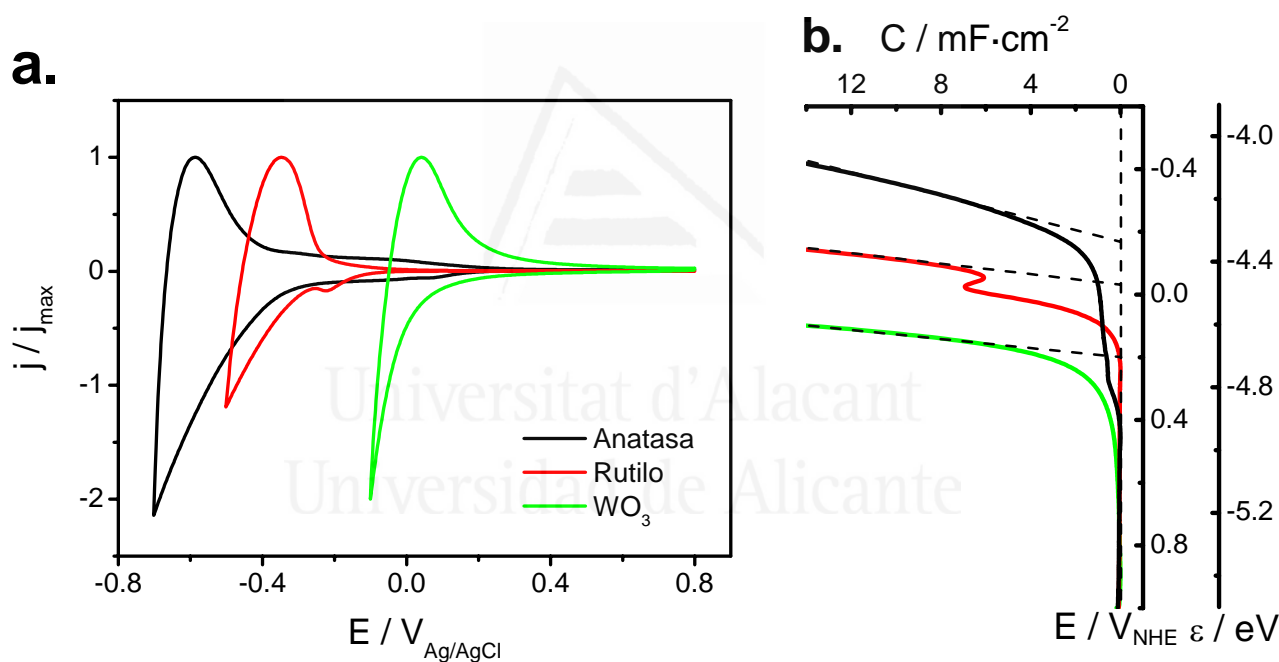


Figura 4.9 (a) Voltagrama cíclico en oscuridad para electrodos de WO_3 , rutilo (Sachtleben) y anatasa (Alfa Aesar). La densidad de corriente está normalizada con respecto al valor máximo (señal anódica). Disolución HClO_4 0.1 M, purgada con N_2 . Velocidad de barrido, 20 mV/s. Espesor de los electrodos: 1 μm (WO_3 electrodepositado), 10 μm (rutilo) y 3 μm (anatasa). Área expuesta de los electrodos: 2.2 cm^2 (WO_3), 1.9 cm^2 (rutilo) y 2.0 cm^2 (anatasa). (b) Capacidad experimental derivada de los voltagramas (rama catódica) a partir de la ec. (4.15), indicando la posición aproximada del borde inferior de la banda de conducción.

Por otra parte, atendiendo al modelo descrito anteriormente, podemos estimar el valor de α . En la Fig. 4.10 aparecen las curvas $\ln C$ frente $(E - E_{oc})$ para los óxidos anteriores; siguiendo la guía visual para la pendiente cerca del inicio de la zona de acumulación (estimado a partir de la Fig. 4.8), el valor de α será de: 0.25 (anatasa), 0.30 (rutilo) y 0.15 (WO_3). Dado que en todos los casos $\alpha < 1$, según Bisquet y col.^{1,2} el llenado se correspondería con los estados de la banda prohibida (estados superficiales). A este respecto, y en base al modelo expuesto, es pertinente mencionar que en nuestro caso no existe una distinción tan clara entre estados de la banda de conducción y estados superficiales.

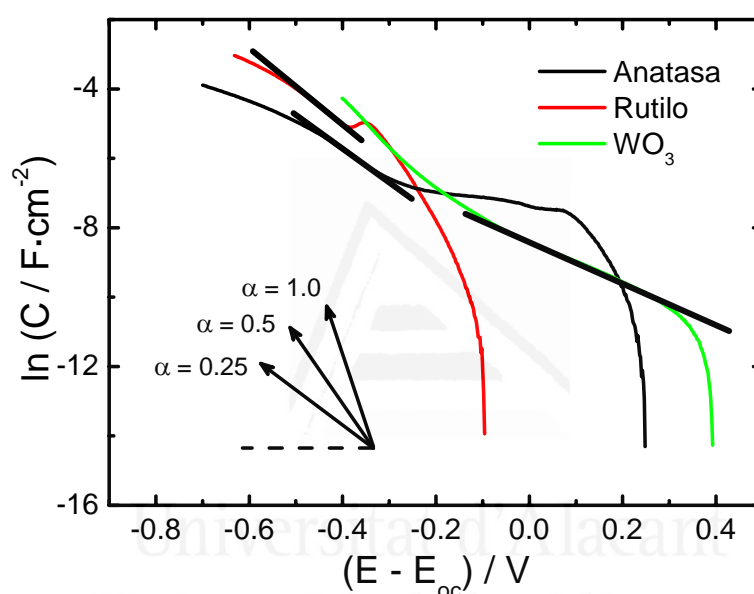


Figura 4.10 Estimación del valor del parámetro α para diferentes electrodos de óxidos semiconductores, a partir de las curvas $\ln C$ frente $(E - E_{oc})$. Las pendientes de las curvas se estiman a partir de la guía visual, de tal modo que para $\alpha = 1$, la pendiente vale $38.9 V^{-1}$ ($25^\circ C$).

Finalmente, como aplicación, vamos a comparar la estructura electrónica de un mismo tipo de óxido (rutilo) con dos morfologías diferentes (NP, nanopartículas, y NW, *nanowires*).^{38,41} En la Fig. 4.11 aparecen los espectros de absorción y de acción de dos electrodos nanocristalinos de rutilo, uno de ellos formado por nanopartículas elipsoidales (NP) y el otro formado por nanocables (NW).⁴²

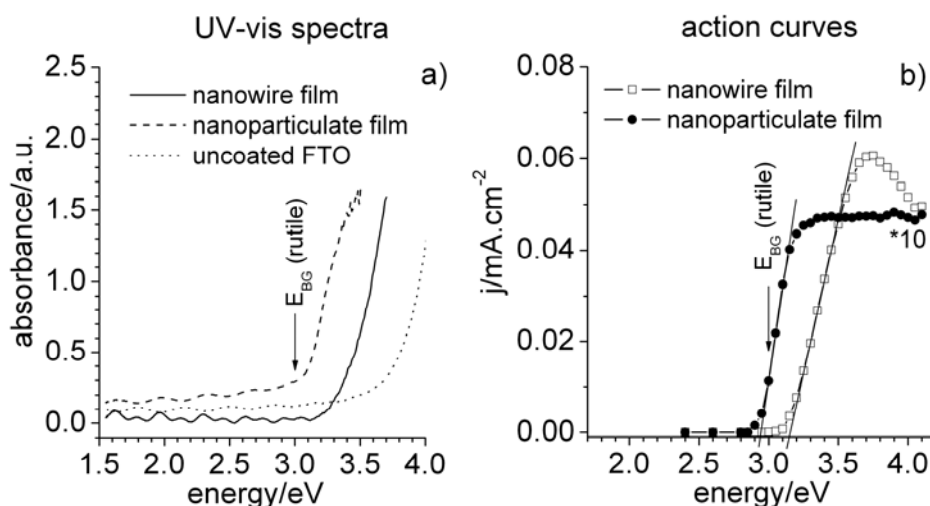


Figura 4.11 Espectros de absorción UV-vis (a) y de acción (b) para dos muestras de electrodos nanocristalinos, formados por nanopartículas (NP) o nanocables (NW) de rutilo. Espesor de las películas: NP, 8 μm ; NW, 5 μm . El espectro de acción fue medido empleando una disolución HClO_4 0.1 M purgada con N_2 .

Como referencia, se incluye en valor de banda prohibida para el rutilo másico (3.0 eV). A partir del inicio de fotocorriente para los espectros de acción, se puede determinar la anchura de la banda prohibida: 2.92 eV y 3.13 eV para las muestras de nanopartículas y nanocables, respectivamente. En la Fig. 4.12, se recogen los voltagramas cíclicos en oscuridad para ambas muestras.

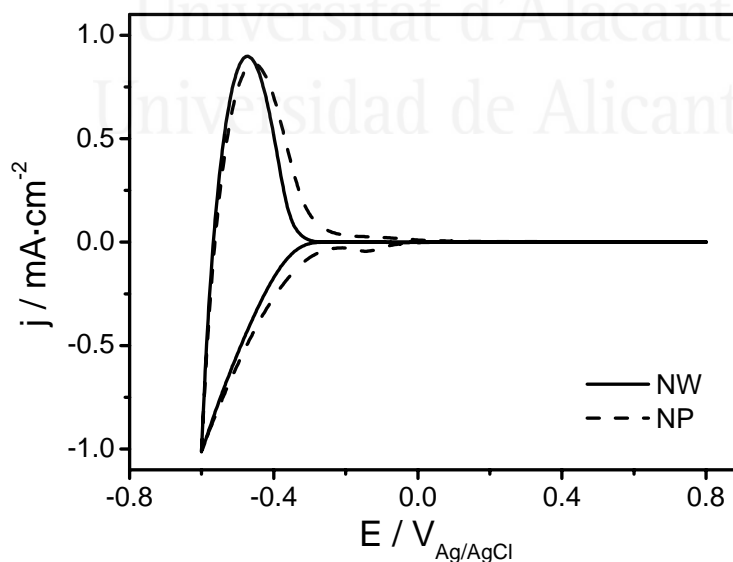


Figura 4.12 Voltagramas cíclicos en oscuridad para un electrodo nanocristalino de rutilo formado por nanopartículas (NP) o nanocables (NW), en una disolución HClO_4 0.1 M. El medio fue purgado con N_2 . Espesores: NP, 10 μm ; NW, 350 nm. Velocidad de barrido: 20 mV/s.

Siguiendo el mismo procedimiento que para los óxidos anteriores, vamos a estimar el valor del parámetro α para ambos tipos de muestras. En la Fig. 4.13 se recogen las curvas de capacidad frente a potencial:

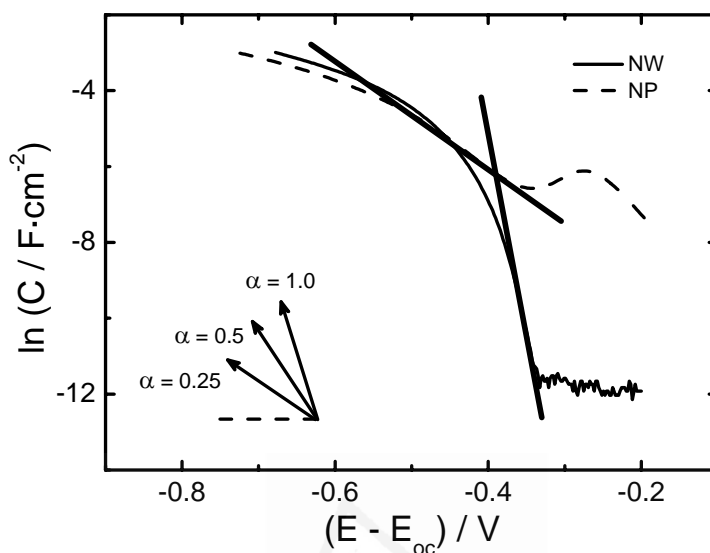


Figura 4.13 Estimación del valor del parámetro α para un electrodo de nanocables (—) o nanopartículas (---) de rutilo, a partir de las curvas $\ln C$ frente $(E - E_{oc})$. Las pendientes de las curvas se estiman a partir de la guía visual, de tal modo que para $\alpha = 1$, la pendiente vale 38.9 V^{-1} (25°C).

El valor de α para la muestra de nanocables es de aproximadamente 1.1, mientras que para las nanopartículas es de 0.25. Teóricamente, el valor máximo de α es 1.0; un valor superior a esta cota indica que hay otros factores que no se han tenido en cuenta a la hora de derivar el modelo, y que influyen en el valor de α , como por ejemplo el valor de la capacidad de la capa de Helmholtz y su variación con el potencial aplicado. En la Fig. 4.14 aparece el ajuste a una línea recta para la capacidad de un electrodo de nanocables. Del ajuste lineal a partir de la ec. (4.28) se deduce que $\alpha = 1.13$ y $E_c = -0.60 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Esta ecuación puede aplicarse para el cálculo de E_c en el caso de que conozcamos el valor de N_c , que puede calcularse mediante (4.8) siempre que todos los estados (por unidad de volumen) sean accesibles. En el caso de los electrodos de nanocables, debido a su extremadamente pequeño diámetro (2 nm) se espera que todos los estados sean accesibles en el experimento voltamétrico. Si únicamente se llena una fracción de los estados totales

del semiconductor (nanopartículas convencionales), desconocemos el valor real de N_c , y no podemos estimar E_c en base a la respuesta voltamétrica en oscuridad.

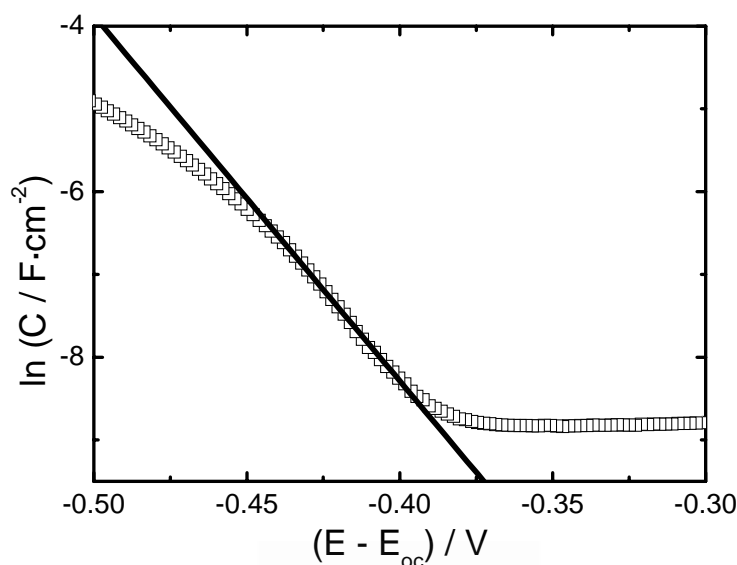


Figura 4.14 Ajuste lineal de la curva $\ln C$ frente $(E - E_{oc})$ para un electrodo de nanocables, cerca de la zona de inicio (onset) de la acumulación de carga capacitiva.

Por otra parte, es significativo el hecho de que la capacidad de los voltagramas sea similar para ambos casos, aun cuando ambos electrodos tienen diferentes espesores. En base a las ec. (4.27) y (4.31), tal hecho experimental resulta contradictorio, ya que se ha deducido que la capacidad depende explícitamente del espesor del electrodo (L). Sin embargo, tal y como mencionamos en la sección anterior, durante el breve periodo de tiempo que dura un ciclo de la voltametría, la carga acumulada en las nanopartículas se retiene a un nivel relativamente superficial (teóricamente, dentro de un estrecho casquete esférico), dado que no hay tiempo suficiente para que el hidrógeno (protones) difundan hacia el interior de la nanopartícula;²³ tal efecto sólo puede verse tras largos tiempos de tratamiento, como en el caso del dopado electroquímico (ver Capítulo 9).³⁷ Por tanto, sólo una fracción de la DOS de las nanopartículas es accesible mediante voltametría. Sin embargo, los electrodos de nanocables tienen columnas de diámetro muy pequeño, con lo que durante el tiempo de un ciclo voltamétrico, se llenan todos los estados y es posible estimar toda la DOS (Fig. 4.4).

En base al desplazamiento relativo de las curvas voltamétricas de la Fig. 4.12, se puede deducir⁴² un desplazamiento aproximado del borde inferior de la banda de conducción de la muestra NP de (0.06 ± 0.02) V hacia potenciales menos negativos, respecto a la muestra de NW (Fig. 4.15). Esta pequeña diferencia puede atribuirse a la existencia de fenómenos de confinamiento cuántico en la muestra de nanohilos, lo que indica que éstos se comportan como partículas individuales aisladas electrónicamente unas de otras.

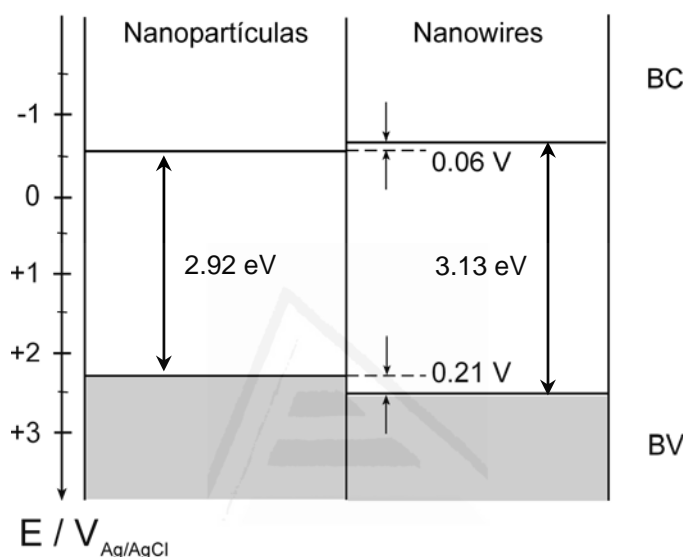


Figura 4.15 Esquema con la posición de las bandas de valencia y conducción para una muestra de nanopartículas (NP) y nanocables (NW). Los valores de anchura de banda prohibida (E_g) fueron obtenidos a partir de los datos experimentales de la Fig. 4.11. La localización del borde de la BV se hizo a partir de los valores de E_c y E_g .

Por otra parte, el valor de la masa efectiva de los electrones (m_c) y los huecos (m_h) en la banda de conducción y de valencia, respectivamente, del óxido de titanio no son conocidas con precisión ($5 \leq (m_c / m_0) \leq 30$ y $2 \leq (m_h / m_0) < 3$,³⁸ donde m_0 es la masa del electrón en reposo). En cualquier caso, siempre resulta que la masa efectiva del electrón es mayor que la del hueco, lo que justificaría que se observe un mayor desplazamiento en el borde inferior de la banda de valencia, ya que los desplazamientos energéticos de los bordes son inversamente proporcionales a las masas efectivas de los portadores existentes en las bandas.

4.4. Estudio de la naturaleza de los estados superficiales y trampas electrónicas.³⁸

La voltametría en oscuridad permite analizar el llenado de los estados no sólo de la banda de conducción, sino también de los estados localizados en la banda prohibida (trampas), tal y como se mencionó brevemente al comentar la Fig. 4.8. Las trampas afectan a diferentes propiedades de los electrodos, como el coeficiente de difusión de los electrones, que depende del número y distribución energética de las mismas.^{43,44} La localización de estas trampas ha sido un tema ampliamente debatido y estudiado, con diferentes propuestas al respecto: se ha localizado las trampas en el seno de las partículas,⁴⁵ en su superficie,^{21,46,48} o en los límites de grano interpartícula.^{37,47}

En esta sección se va a mostrar cómo el estudio voltamétrico de diferentes morfologías de electrodo permite elucidar la naturaleza de los estados localizados distinguibles voltaméricamente. En concreto, se han empleado tres sistemas modelo para el rutilo, que presentan diferentes características:

- Monocristales (SC), de orientación (110): baja área superficial, estructura superficial bien definida.
- Nanocables (NW) orientados: elevada área superficial, morfología superficial bien definida, bajo grado de interconexión de los cables monocristalinos.
- Nanopartículas (NP, Sachtleben): elevada área superficial, bajo grado de definición superficial, elevado grado de interconexión entre partículas.

La elección de estos sistemas modelo responde al intento de elucidar cuál es el origen de la corriente capacitiva correspondiente a las trampas: superficial o volúmica. Como vamos a mostrar, la magnitud de la corriente registrada es proporcional al área interfacial expuesta del electrodo nanoporoso, y no al volumen de las nanopartículas.

4.4.1. Estudio de la naturaleza de la señal voltamétrica.

En la Fig. 4.16, se muestra una imagen de AFM para la superficie monocristalina (ver detalles en el pie de figura). Se observa una estructura lisa en terrazas y escalones de 0.35 nm de altura.

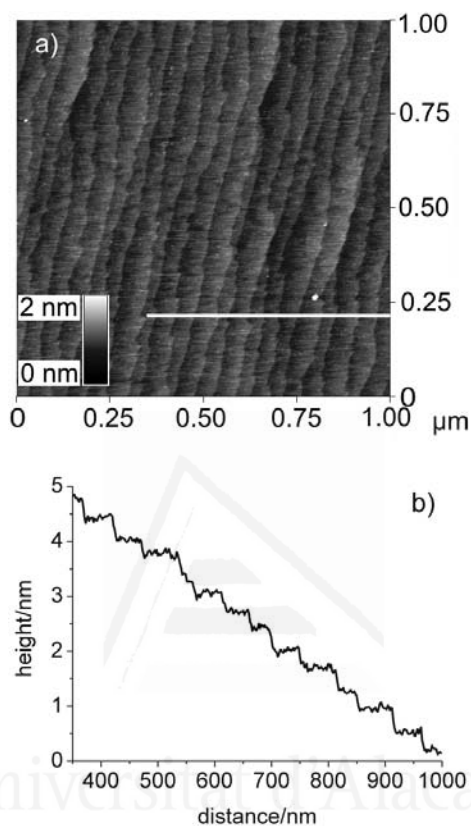


Figura 4.16 Imagen de AFM (a) y perfil (b) de una superficie (110) de rutilo dopado con Nb, tras varios ciclos de *etching* con HF al 20% y recocido térmico a 500°C. La línea en la imagen AFM indica la localización donde se determinó el perfil superficial.

En la Fig. 4.17 se muestra el voltagrama en oscuridad para el electrodo monocristalino de rutilo anterior en contacto con una disolución de HClO₄ purgada con nitrógeno.

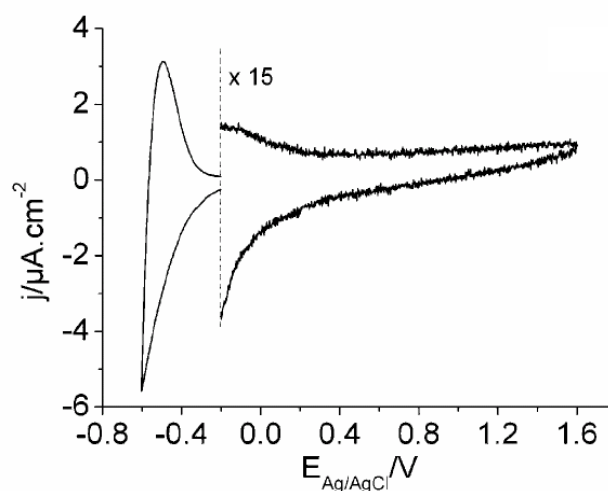


Figura 4.17 Voltograma cíclico para un electrodo monocristalino de rutilo (110). Como electrolito se empleó una disolución de HClO_4 0.1 M, purgada con N_2 . Velocidad de barrido: 20 mV/s.

Se observan corrientes capacitivas a potenciales menores de -0.2 V, correspondientes al llenado de estados de la banda de conducción. Si comparamos el voltograma con la Fig. 4.12, observamos que las corrientes son mucho mayores en este último caso, lo que puede adscribirse a una mayor área interfacial activa, con respecto al monocristal, debido a la elevada rugosidad de los electrodos nanocristalinos.

4.4.2. Estudio de la naturaleza de las trampas electrónicas.

En la Fig. 4.18, correspondiente a las muestras NP y NW, además de las corrientes capacitivas a $E < -0.2$ V, se observan un par de picos capacitivos en la zona entre -0.3 y 0.1 V. Este par de picos capacitivos no aparece en el voltograma de la Fig. 4.17 correspondiente al electrodo monocristalino. Podemos concluir que el par de picos es típico de muestras nanocristalinas.^{21,36,48}

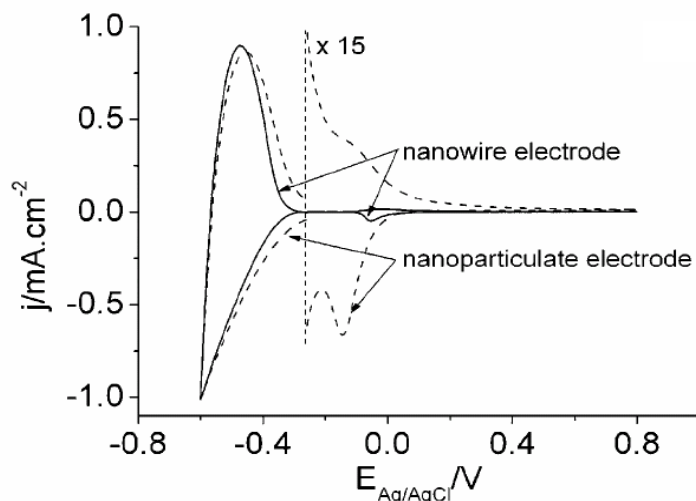


Figura 4.18 Voltagramas cíclicos en oscuridad para un electrodo nanocrystalino de rutilo formado por nanopartículas (NP) o nanocables (NW), en una disolución HClO_4 0.1 M. Se ha ampliado la zona de los picos asociados a las trampas. El medio fue purgado con N_2 . Velocidad de barrido: 20 mV/s.

Además, vemos que la concentración de estos estados, en el caso NP, es unas 15 veces superior a la de los NW. El número de electrones para los estados localizados en NP se ha estimado entorno a 60 por partícula, mientras que la carga total acumulada en la nanoestructura durante todo el barrido negativo de potencial hasta -0.6 V es de (2200 ± 200) electrones por partícula.³⁸ Por otra parte, la anchura a media altura de los picos correspondientes a las trampas (en el barrido catódico) se sitúa entre 0.05 y 0.10 V. En base al modelo fenomenológico desarrollado por Bisquert y col.,² las anchuras de pico para estados monoenergéticos son del orden de $2kT$. Teniendo en cuenta que a 298 K la anchura vale 0.052 eV, podemos concluir que los picos se corresponden con estados monoenergéticos de la banda prohibida. Caso de ser estados superficiales, estarían caracterizados por una fluctuación energética causada por las interacciones con las especies en disolución, lo que conduciría a picos más anchos. La ausencia de tal ensanchamiento en estos electrodos apunta a que los estados monoenergéticos no se encuentran en la superficie de las partículas.

Para obtener más información acerca de la localización de los estados, se modificó con NW la superficie de un electrodo formado por NP, empleando diferentes tiempos de depósito. En la Fig. 4.19, aparecen las imágenes TEM para este sistema compuesto, en el que han crecido ramilletes de nanocables de rutilo en la dirección [001], cubriendo la superficie de las nanopartículas originales

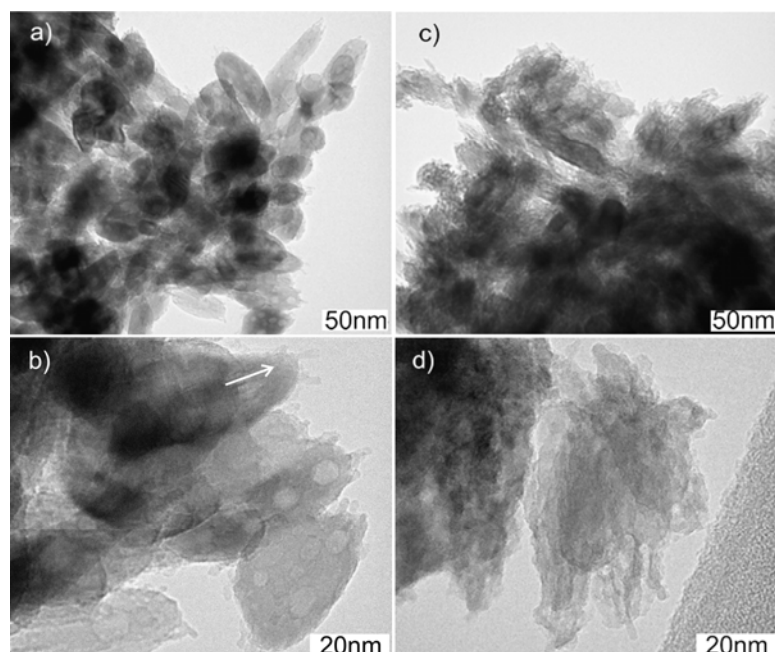


Figura 4.19 Imágenes TEM para nanocables generados sobre (nano)cristales de una película de nanopartículas de rutilo. Tiempo de depósito: 30 min (a, b) y 90 min (c, d). La flecha en b) indica la orientación deducida de las franjas (110) ($d = 3.25 \text{ \AA}$).

En la Fig. 4.20a, se recogen los voltagramas para este tipo de muestras:

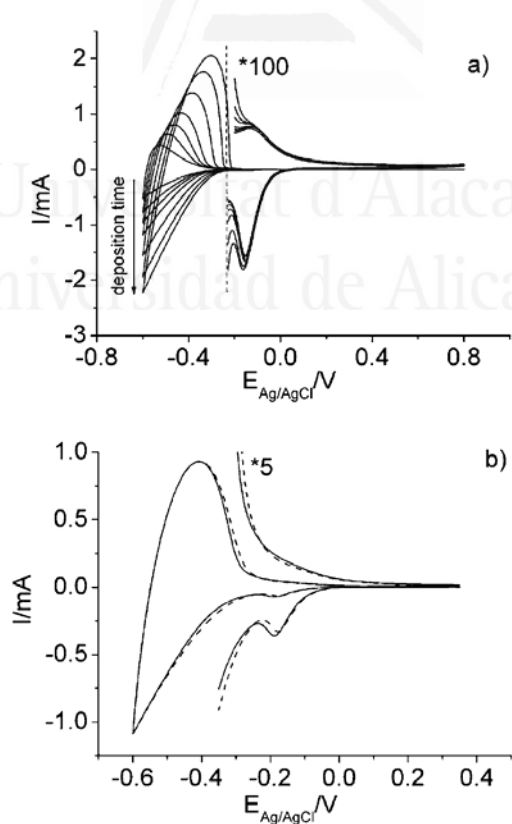


Figura 4.20 (a) Voltagramas cíclicos para un electrodo de nanopartículas de rutilo (NP) antes y después del depósito de nanocables de rutilo (NW). Tiempos de depósito: 5, 10, 15, 30, 60 y 90 min. (b) Voltagramas cíclicos para un electrodo NP en ausencia (línea punteada) y presencia (línea sólida) de catecol 0.1 M. Electrolito: HClO_4 0.1 M, velocidad de barrido: 20 mV/s, área expuesta del electrodo: 1.5 cm^2 .

Tras un tiempo de depósito de 90 min, se produce un enorme incremento en el área superficial, que se manifiesta con un drástico aumento de la carga acumulada a potenciales menores que -0.2 V (en los estados de la banda de conducción). Sin embargo, la señal de los estados de la banda prohibida (-0.3 V < E < 0.1 V) no cambia significativamente. Esto indica que las trampas no están influenciadas por el recubrimiento superficial con nanocables (NW).

Finalmente, en la Fig. 4.20b aparecen los voltagramas de un electrodo de NP en presencia y ausencia de catecol. Los ligandos tipo enediol, como el catecol, tienen una gran afinidad por los sitios superficiales de Ti insaturados, que al coordinarse, restauran su geometría octaédrica, característica del seno del sólido. De esta forma, se pueden eliminar selectivamente las contribuciones de los sitios superficiales tetraédricos (trampas) en la banda prohibida.⁴⁸ Sin embargo, la adsorción de catecol tan sólo desplaza -20 mV el pico de los estados de la banda prohibida, probablemente debido a cambios en la capacidad de la doble capa durante la adsorción de catecol.⁴⁹ Igualmente, la intensidad de los picos capacitivos no cambia de manera significativa, indicando (de nuevo) que las trampas no están localizadas en la superficie de la partícula. Concluyendo, podemos afirmar que la estrecha distribución energética de los estados de la banda prohibida junto con el hecho de que su concentración no cambie durante diferentes modificaciones superficiales pero sí con la morfología del electrodo (NP, NW y SC), evidencian que los estados no se localizan en la superficie, sino en la interfase sólido-sólido, es decir, en los límites de grano entre las partículas. En la Fig. 4.21 se resume la localización de los diferentes estados, tanto de la banda de conducción (estados extendidos) como de la banda prohibida (estados monoenergéticos localizados en los límites de grano, y estados superficiales con una distribución exponencial. Ver sección 4.3).

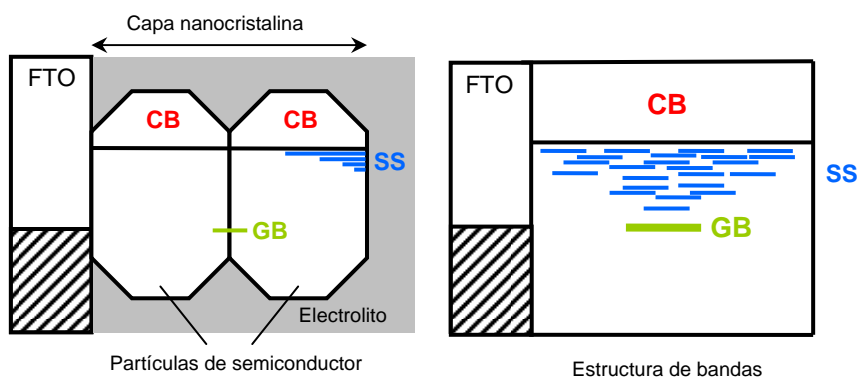


Figura 4.21 Esquema de un electrodo nanocristalino, mostrando los estados continuos de la banda de conducción (*Conduction Band*, CB, en rojo), la distribución exponencial de los estados de superficie (*Surface States*, SS, en azul), y los estados discretos en los límites de grano (*Grain Boundaries*, GB, en verde).

4.5. Modificación del comportamiento voltamétrico mediante adsorción.

Finalmente, vamos a mostrar cómo la adsorción de ciertas especies en la superficie del óxido semiconductor induce cambios en su comportamiento voltamétrico. En particular, estudiaremos el efecto de la adsorción de fluoruro, arsenito y ácido fenilfosfónico. En todos los casos, la adsorción se llevó a cabo mediante equilibración (durante unos 30 min) del electrodo en una disolución tamponada con el adsorbato; el adsorbato estuvo presente en el electrolito durante todas las medidas realizadas.

En la Fig. 4.22 se muestran los voltagramas cíclicos para diferentes muestras fluoradas de TiO_2 . La fluoración produce un aumento de la carga capacitiva (tanto catódica como anódica), lo que sugiere un incremento en el grado de reversibilidad del proceso de inserción/desinserción de carga en la nanoestructura. Igualmente (Inset de las figuras), la fluoración induce un desplazamiento del pico (asociado con los límites de grano) hacia potenciales más positivos. La extensión (magnitud) de estos efectos depende, en gran medida, del tipo de muestra empleada.

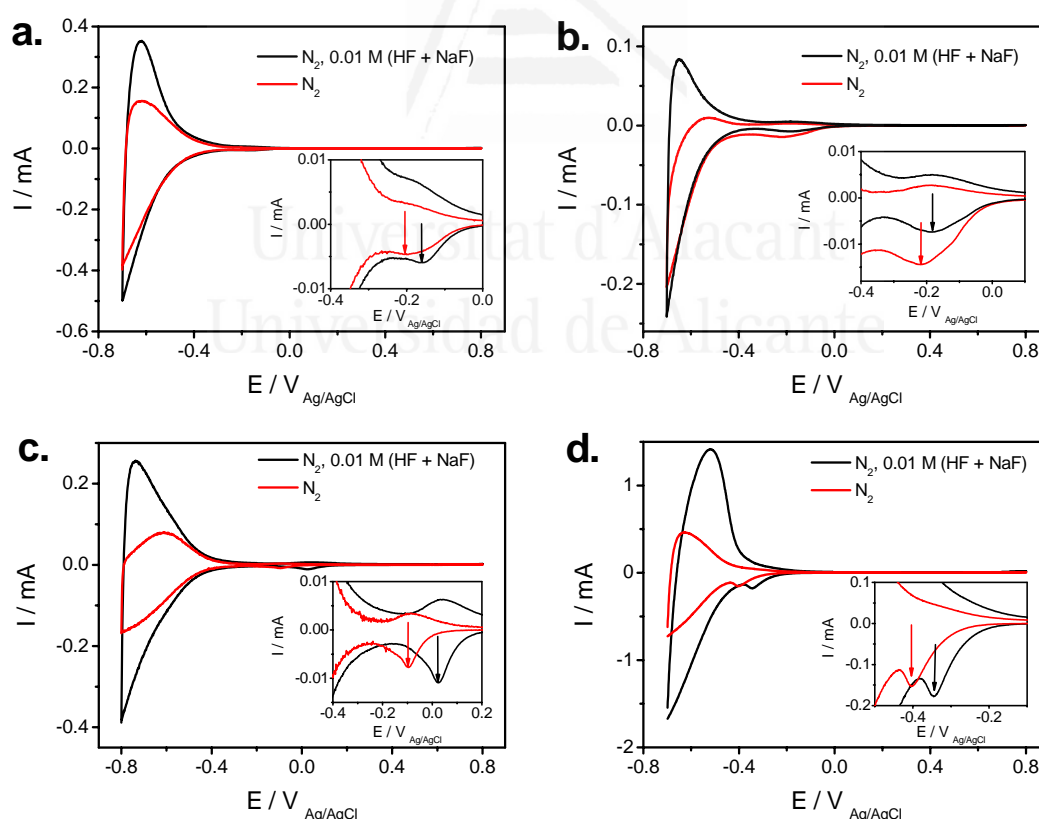


Figura 4.22 Comportamiento electroquímico de diferentes electrodos nanocristalinos en una disolución de NaClO_4 0.5 M, tamponada a $\text{pH} = 3.5$ y purgada con N_2 , en ausencia (rojo) y presencia (negro) de (HF + NaF) 0.01 M. Los electrodos son de (a) Degussa P25 (espesor: $6 \mu\text{m}$, área expuesta: 1.6cm^2); (b) Anatasa Alfa Aesar (espesor: $3 \mu\text{m}$, área expuesta: 2.2cm^2); (c) PI-KEM (espesor: $10 \mu\text{m}$, área expuesta: 2.0cm^2); (d) Rutilo Sachtleben (espesor: $10 \mu\text{m}$, área expuesta: 1.8cm^2). Inset: magnificación de la región de potencial de las trampas.

No obstante, la adsorción de fluoruro no cubre todos los sitios superficiales, ya que no se observa un desplazamiento neto del perfil voltamétrico hacia potenciales más negativos. En la Fig. 4.23a se recogen las curvas de capacidad con las aproximaciones lineales para un electrodo de PI-KEM, en presencia y ausencia de fluoruro.

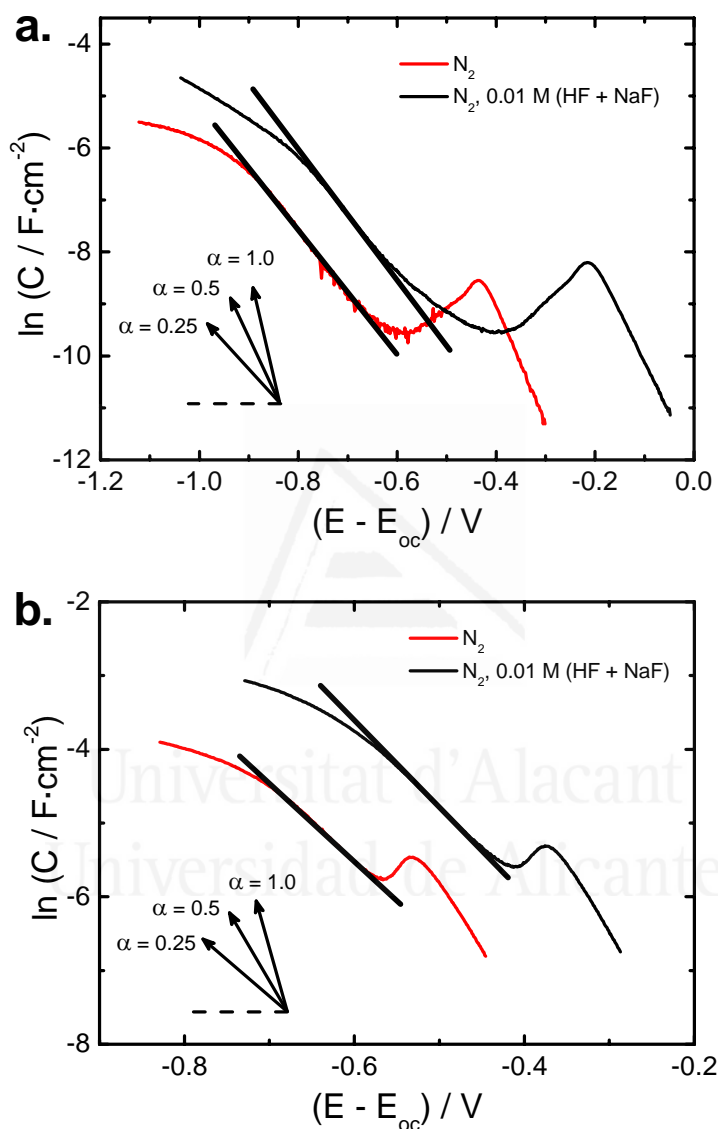


Figura 4.23 Estimación del valor del parámetro α , a partir de las curvas $\ln C$ frente $(E - E_{oc})$, para un electrodo de (a) PIKEM y (b) rutilo Sachtleben, en ausencia (rojo) y presencia (negro) de (HF + NaF) 0.01 M. Las pendientes de las curvas se estiman a partir de la guía visual, de tal modo que para $\alpha = 1$, la pendiente vale 38.9 V^{-1} (25°C).

Los valores aproximados del parámetro α son: $\alpha = 0.27$ (sin fluoruro), $\alpha = 0.32$ (con fluoruro). No hay gran diferencia en estos valores, dado que cerca del onset de capacidad (donde se han tomado las aproximaciones) las pendientes son similares. Si observamos las curvas de la Fig. 4.23b para un electrodo de rutilo Sachtleben, los

valores estimados de α son: $\alpha = 0.25$ (sin fluoruro), $\alpha = 0.34$ (con fluoruro). De nuevo, hay un aumento en el valor de α tras la adición de fluoruro. De acuerdo con el modelo presentado en la sección 4.2, un aumento en α implica un menor desplazamiento en el borde inferior de la banda de conducción y, en consecuencia, una mayor fijación del valor de este borde (*pinning*).

La fluoración induce cambios en la interfase semiconductor-electrolito, que son los responsables de los efectos observados en la voltametría. En la Fig. 4.24 se esquematizan los procesos que ocurren en una (nano)partícula de TiO_2 , tanto en presencia como en ausencia de fluoruro, cuando bajamos su potencial hacia valores más negativos.

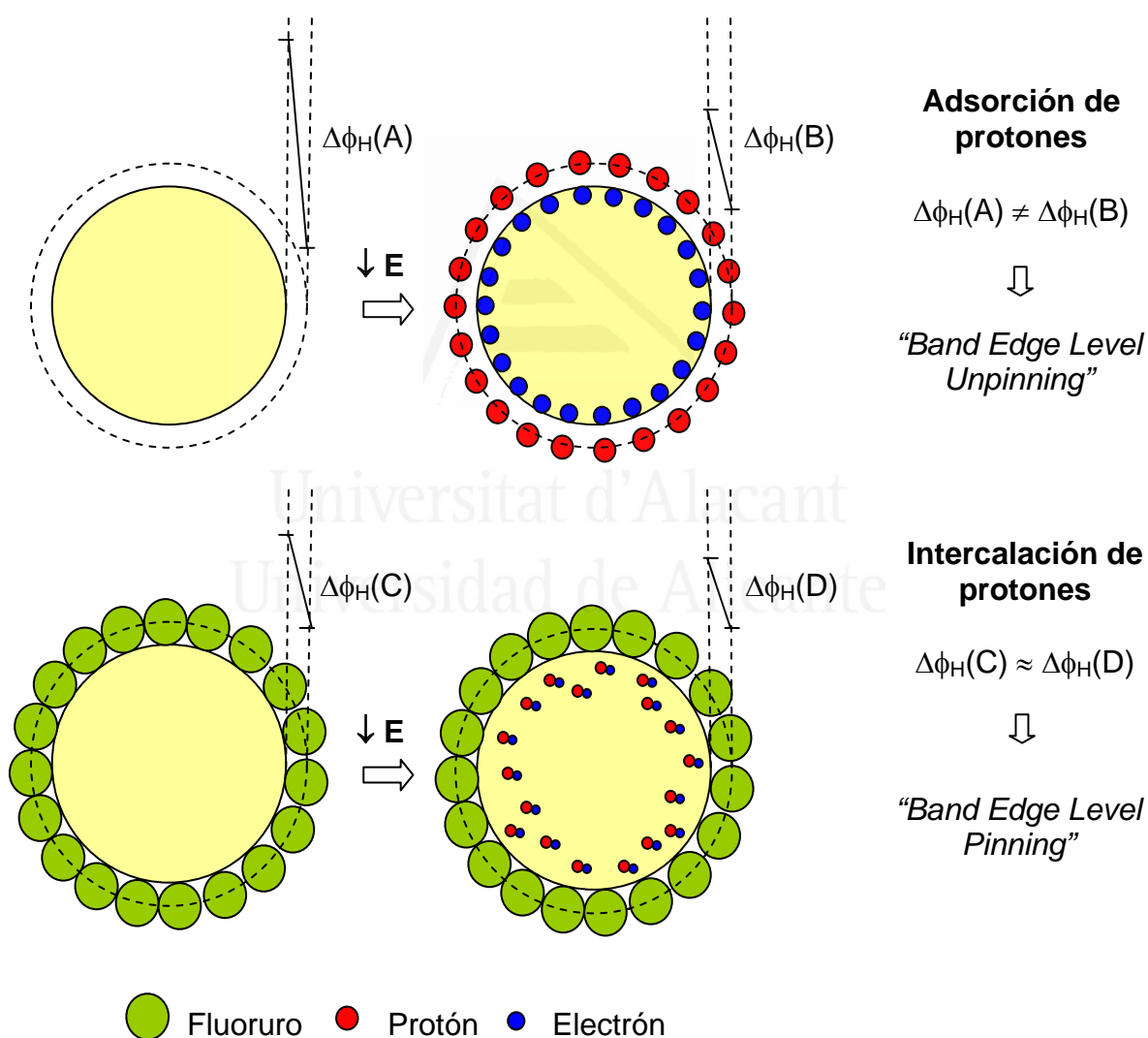


Figura 4.24 Esquema que muestra el proceso de adsorción de protones (superior) o su intercalación (inferior), según si la superficie de la (nano)partícula de TiO_2 (en amarillo) está fluorada (comportamiento más cercano al *band edge level pinning*) o no (*band edge level unpinning*).

En ausencia de fluoruro, al bajar el potencial, se produce una acumulación de carga negativa en la superficie de la (nano)partícula. El exceso de carga se compensa mediante la adsorción de protones de la disolución; tal adsorción inducirá un cambio en el potencial de la capa de Helmholtz; este cambio provocará que las bandas de conducción y valencia suban (bajen) en la escala de energía potencial electrónica (potencial electrodródico), produciéndose el fenómeno de *band edge level unpinning*, tal y como se representa en la Fig. 4.25 (superior). Esta subida también afectará a la distribución de estados superficiales y trampas en los límites de grano dentro de la banda prohibida.

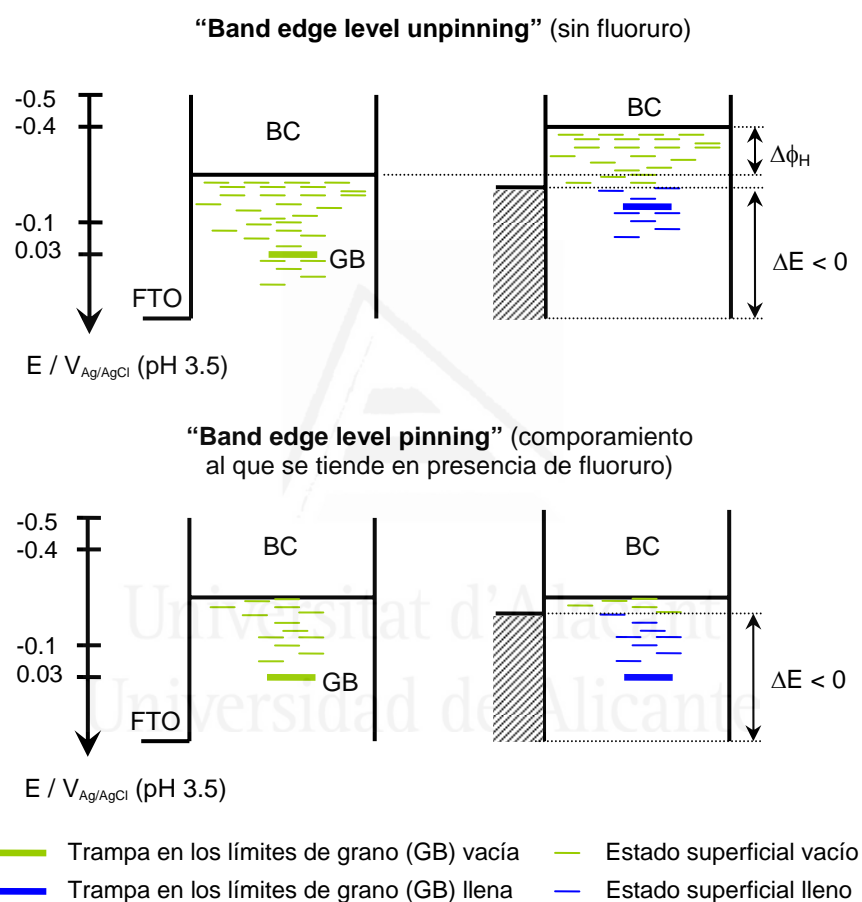


Figura 4.25 Diagrama de bandas que muestra el fenómeno “band edge level pinning / unpinning” cuando se varía el potencial hacia valores más negativos, según si la superficie del semiconductor está fluorada (inferior) o no (superior), respectivamente. La posición aproximada de las bandas, trampas y estados superficiales se corresponde con el electrodo de PI-KEM (Fig. 4.22c).

Por otra parte, en presencia de fluoruro, la bajada de potencial no afectará tan fuertemente a la doble capa eléctrica de la (nano)partícula ni a su potencial de Helmholtz, dado que, a pH = 3.5, la fluoración superficial es máxima, y no existen tantos sitios disponibles para la adsorción de protones. Como la carga se acumula igualmente en la partícula, el único modo de compensar el exceso de carga negativa

es mediante la inserción de protones en la estructura cristalina de la partícula. Esta inserción no afectará tanto al potencial de la superficie, fijado por el fluoruro adsorbido, con lo que se producirá una menor variación de la posición de las bandas de conducción y de valencia del semiconductor; nos aproximamos al comportamiento de *band edge level pinning* (Fig. 4.25 inferior).

Desde el punto de vista de la voltametría, a mayor número de trampas y estados superficiales accesibles a cada valor de potencial, mayor será la carga acumulada. En ausencia de fluoruro, el movimiento de las bandas y los estados de la banda prohibida al bajar el potencial induce el llenado de un menor número relativo de estados que en presencia de fluoruro. Por ello, la carga intercambiada durante el barrido hasta un cierto potencial en presencia de fluoruro es mayor. En términos del modelo expuesto anteriormente, al añadir fluoruro, la carga acumulada en la nanoestructura aumenta, y por ende, el parámetro α , lo que significa que la carga en superficie está fijada en mayor extensión por el fluoruro adsorbido, lo que se traduce en una menor variación de la posición de las bandas, y una mayor capacidad intrínseca.

En la Fig. 4.26 mostramos el caso de adsorción de arsenito (NaAsO_2).

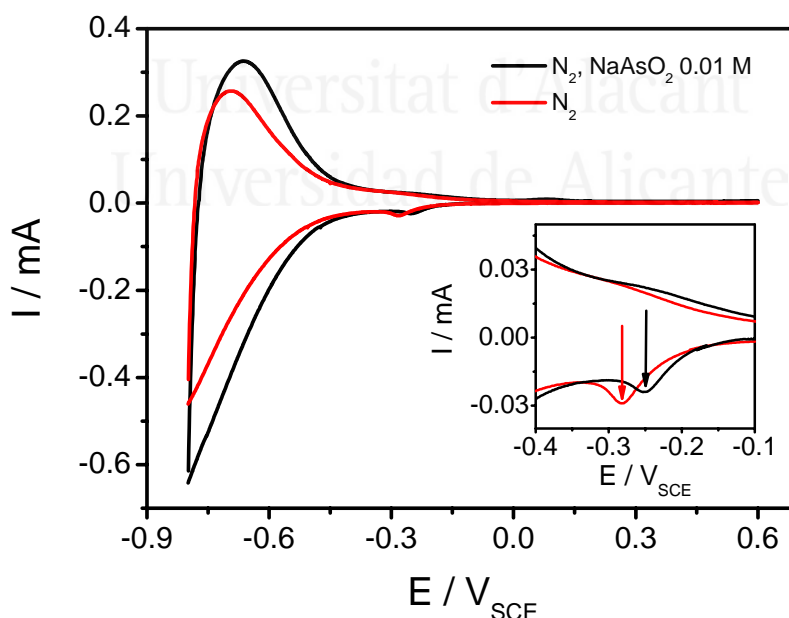


Figura 4.26 Comportamiento electroquímico de un electrodo nanocristalino de P25 en una disolución de NaClO_4 0.5 M, tamponada a $\text{pH} = 3.0$, purgada con N_2 , y en presencia (negro) y ausencia (rojo) de NaAsO_2 0.01 M. Área expuesta del electrodo: 1.4 cm^2 ; espesor del electrodo: $5 \mu\text{m}$. Velocidad de barrido: 20 mV/s . Nótese que las medidas fueron realizadas respecto a un electrodo saturado de calomelanos (SCE).

Se observa un comportamiento similar al del fluoruro: aumenta la capacidad correspondiente al proceso de inserción/adsorción de cationes (protones), y el pico de los límites de grano se desplaza hacia potenciales más positivos (desplazamiento de +30 mV). El efecto se puede racionalizar, de nuevo, en términos del fenómeno de *band edge level (un)pinning*. Cabe destacar que el efecto, al igual que con fluoruro, es altamente dependiente del tipo de muestra empleada (morfología). En la Fig. 4.27, se recogen los ajustes aproximados para la capacidad intrínseca. Se observa que, en ausencia de arsenito, $\alpha = 0.22$, mientras que en presencia de arsenito, $\alpha = 0.32$.

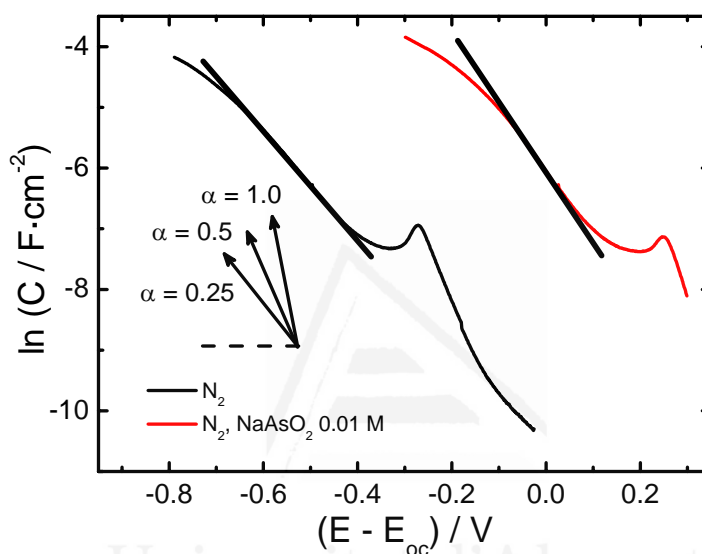


Figura 4.27 Estimación del valor del parámetro α , a partir de las curvas $\ln C$ frente $(E - E_{oc})$, para un electrodo de P25 en ausencia (negro) y presencia (rojo) de $NaAsO_2$ 0.01 M. Las pendientes de las curvas se estiman a partir de la guía visual, de tal modo que para $\alpha = 1$, la pendiente vale 38.9 V^{-1} (25°C).

Finalmente, la adsorción de compuesto organofosfonados,⁵⁰ como el ácido fenilfosfónico (PPA), también induce cambios en el voltagrama similares a los anteriores. En la Fig. 4.28 aparecen los voltagramas en presencia y ausencia de PPA 0.1 M:

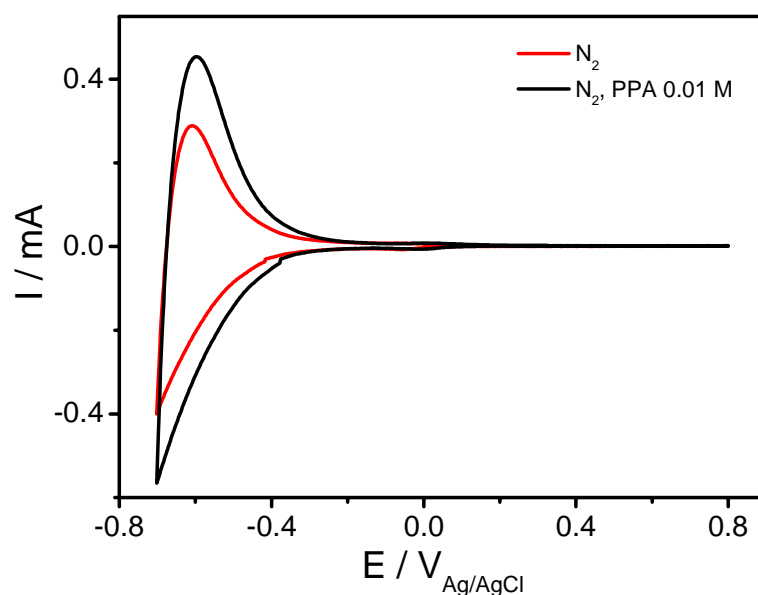


Figura 4.28 Comportamiento electroquímico de un electrodo nanocristalino de P25 en una disolución de HClO_4 0.1 M, purgada con N_2 , y en presencia (negro) y ausencia (rojo) de PPA 0.01 M. Área expuesta del electrodo: 1.7 cm^2 ; espesor del electrodo: $5 \mu\text{m}$. Velocidad de barrido: 20 mV/s .

En la Fig. 4.29 aparece el análisis de capacidades para ambas situaciones presentadas:

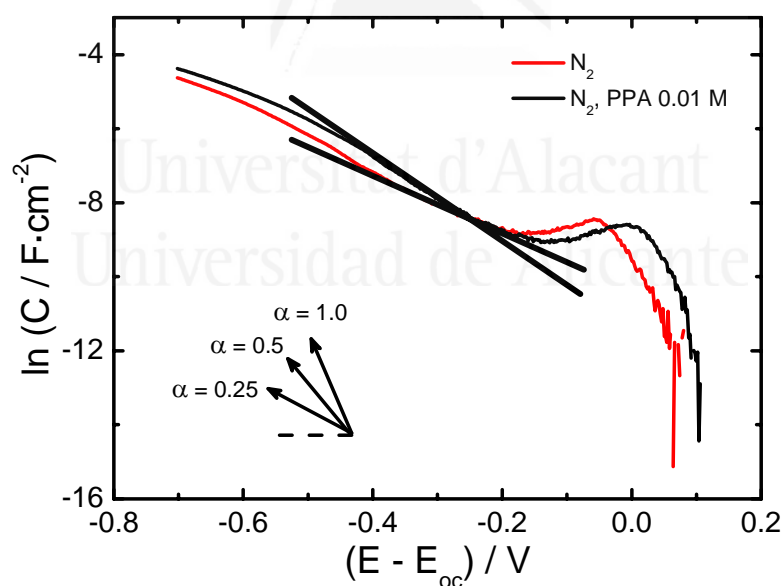


Figura 4.29 Estimación del valor del parámetro α , a partir de las curvas $\ln C$ frente $(E - E_{oc})$, para un electrodo de P25 en ausencia (negro) y presencia (rojo) de PPA 0.01 M. Las pendientes de las curvas se estiman a partir de la guía visual, de tal modo que para $\alpha = 1$, la pendiente vale 38.9 V^{-1} (25°C).

El parámetro α vale 0.22 en ausencia y 0.32 en presencia de PPA. Al igual que en los casos anteriores, la introducir el adsorbato, aumenta el parámetro α , y por tanto, el grado de fijación de las bandas del semiconductor (*pinning*).

4.6. Conclusiones

En este capítulo, se ha discutido la información que se puede obtener a partir de la voltametría cíclica en oscuridad de electrodos de óxidos nanocristalinos. Esta técnica permite el estudio de la estructura electrónica del óxido semiconductor, pudiéndose determinar en algunos casos la densidad de estados (DOS) accesibles en la parte inferior de la banda de conducción, por una parte, y en la banda prohibida, por otra. Obviamente, estas densidades de estados dependerán tanto del tipo de óxido metálico como de su morfología.

Se ha presentado un modelo para la capacidad intrínseca, que presenta dos casos límite. Cuando hay un alto grado de dilución electrónica (semiconductor no degenerado, nivel de Fermi en la banda prohibida), la capacidad varía exponencialmente con el potencial, mientras que el caso de alta concentración electrónica (semiconductor degenerado, nivel de Fermi dentro de la banda de conducción), la capacidad varía con la raíz cuadrada del potencial. Se ha analizado cómo influye el fenómeno de *band edge level unpinning* (desplazamiento de las bandas del semiconductor por acumulación de carga en su superficie) en el llenado de estados del semiconductor, mediante la introducción de un parámetro empírico α . Cuanto más cerca esté α de 1, mayor será el grado de fijación energética de los bordes de las bandas (*pinning*).

Por otra parte, mediante el estudio con sistemas modelo (monocristales, nanohilos y nanopartículas de rutilo), se ha demostrado que la señal voltamétrica es proporcional al área superficial expuesta, y no al volumen del electrodo. Igualmente, se ha estudiado la naturaleza de los estados monoenergéticos de la banda prohibida, que pueden adscribirse a las trampas en los límites de grano entre partículas.

Finalmente, hemos descrito la influencia de la adsorción de diversas especies iónicas (fluoruro, arsenito y compuestos organofosfonados) en la respuesta voltamétrica de los electrodos, observándose que, en todos los casos, tras la adsorción, se produce un aumento en la capacidad del electrodo; este hecho se puede interpretar en base a un aumento del valor de α (mayor grado de fijación de los bordes de las bandas).

4.7. Referencias

- ¹ J. Bisquert, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Seró, G. García-Belmonte, E. M. Barea, E. Palomares, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 361, 684.
- ² F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Seró, G. García-Belmonte, J. Bisquert, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 758.
- ³ F. Fabregat-Santiago, G. García-Belmonte, J. Bisquert, A. Zaban, P. Salvador, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 334.
- ⁴ J. Bisquert, A. Zaban, *Appl. Phys. A*, **2003**, 77, 507.
- ⁵ G. Hodes, I. D. J. Lowell, L. M. Peter, *J. Electrochem. Soc.*, **1992**, 139, 3136.
- ⁶ A. Zaban, A. Meier, B. A. Gregg, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 7985.
- ⁷ J. Bisquert, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, 5, 5360.
- ⁸ V. G. Kytin, J. Bisquert, I. Abayev, A. Zaban, *Phys. Rev. B*, **2004**, 70, 193304.
- ⁹ I. Abayev, A. Zaban, V. G. Kytin, A. A. Danilin, G. García-Belmonte, J. Bisquert, *J. Solid State Electrochem.*, **2007**, 11, 647.
- ¹⁰ J. L. Movilla, G. García-Belmonte, J. Bisquert, J. Planelles, *Phys. Rev. B*, **2005**, 72, 153313.
- ¹¹ F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, G. García-Belmonte, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2005**, 87, 117.
- ¹² L. M. Peter, N. W. Duffy, R. L. Wang, K. G. U. Wijayantha, *J. Electroanal. Chem.*, **2002**, 127, 524.
- ¹³ J. Bisquert, A. Zaban, M. Greenshtein, I. Mora-Seró, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 13550.
- ¹⁴ E. Palomares, J. N. Clifford, S. A. Haque, T. Lutz, J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 475.
- ¹⁵ C. L. Olson, J. Nelson, M. S. Islam, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 9995.
- ¹⁶ F. Cao, G. Oskam, P. C. Seanson, J. M. Stipkala, T. A. Heimer, F. Farzad, G. J. Meyer, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 11974.
- ¹⁷ G. Boschloo, D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 7860.
- ¹⁸ G. Redmond, D. Fitzmaurice, M. Graetzel, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 6951.
- ¹⁹ G. K. Boschloo, A. Goosens, *J. Phys. Chem. B*, **1996**, 100, 19489.
- ²⁰ G. Boschloo, D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 2228.
- ²¹ H. Wang, J. He, G. Boschloo, H. Lindström, A. Hagfeldt, S-E. Lindquist, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 2529.
- ²² S. Ardizzzone, G. Cappelletti, A. Minguzzi, S. Rondinini, A. Vertova, *J. Electroanal. Chem.*, **2008**, 621, 185.
- ²³ G. C. Yu, *Phys. Stat. Sol.*, **2003**, 198, 302.
- ²⁴ N. Sato, *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*, **1998**, Elsevier Science.
- ²⁵ D. V. Talapin, S. K. Poznyak, D. V. Sviridov, A. I. Kulak, *Surf. Sci.*, **2000**, 454-456, 1046.
- ²⁶ G. Rothenberger, D. Fitzmaurice, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 5983.
- ²⁷ J. Bisquert, G. García-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, *J. Solid State. Electrochem.*, **1999**, 3, 337.
- ²⁸ B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, 138, 1539.
- ²⁹ B. E. Conway, W. G. Pell, *J. Electroanal. Chem.*, **2001**, 500, 121.
- ³⁰ Y. V. Pleskov, Y. Y. Gurevich, *Semiconductor Photoelectrochemistry*, **1986**, Consultants Bureau.
- ³¹ Y. V. Pleskov, Y. Y. Gurevich, *Semiconductor Photoelectrochemistry*, **1986**, Consultants Bureau.
- ³² A. C. Fisher, L. M. Peter, E. A. Ponomarev, A. B. Walter, K. G. U. Wijayantha, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 949.
- ³³ J. van de Lagemaat, A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 4292.
- ³⁴ J. Nelson, *Phys. Rev. B*, **1999**, 59, 15374.
- ³⁵ R. Könenkamp, *Phys. Rev. B*, **2000**, 61, 11057.
- ³⁶ L. Kavan, K. Kratochvilová, M. Grätzel, *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, 394, 93.
- ³⁷ T. Berger, T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, R. Gómez, *Electrochem. Comm.*, **2006**, 8, 1713.
- ³⁸ T. Berger, T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, R. Gómez, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 9936.
- ³⁹ R. Memming, *Semiconductor Electrochemistry*, **2001**, Wiley-VCH Verlag.
- ⁴⁰ H. O. Finklea, *Semiconductor Electrodes*, **1988**, vol. 55, Elsevier, Amsterdam.
- ⁴¹ T. Berger, T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, R. Gómez, *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, 447, 91.

- ⁴² T. Berger, T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, R. Gómez, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 15290.
- ⁴³ J. Nelson, *Phys. Rev. B*, **1999**, *59*, 15374.
- ⁴⁴ C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, *97*, 166803.
- ⁴⁵ J. Bisquert, V. S. Vikhrenko, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 2313.
- ⁴⁶ N. Kopidakis, N. R. Neale, K. Zhu, J. van de Lagemaat, A. Frank, *J. Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *87*, 2021061.
- ⁴⁷ M. Adachi, Y. Murata, J. Takao, J. Jiu, M. Sakamoto, F. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 14943.
- ⁴⁸ L. de la Garza, Z. Saponjic, N. M. Dimitrijevic, M. C. Thurnauer, T. Rajh, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 680.
- ⁴⁹ T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, R. Gómez, P. Salvador, *Electrochem. Comm.*, **2006**, *8*, 1784.
- ⁵⁰ I. C. Cheon, M. S. Lee, H. K. Shim, Y. I. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2003**, *24*, 1535.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universitat de Alicante

Capítulo 5

Fotoelectrocatalisis a partir de medidas de Fotocorriente

Capítulo 5. Fotoelectrocatalisis a partir de medidas de Fotocorriente

5.1. Introducción.

5.2. Estudios fotoelectroquímicos con electrodos nanocristalinos de óxido de wolframio.

5.2.1. Preparación y caracterización de las capas finas.

5.2.2. Medidas de fotocorriente en el electrolito soporte.

5.2.3. Estudio fotoelectroquímico de la oxidación del ácido fórmico.

5.2.4. Modelo cinético para la fotocorriente.

5.2.5. Estudio de la adsorción de ácido fórmico mediante medidas ATR-IR.

5.3. Estudio de la fotooxidación de compuestos aromáticos con electrodos nanocristalinos de óxido de titanio.

5.3.1. Fotooxidación del fenol.

5.3.2. Fotooxidación del catecol.

5.3.3. Comparativa general.

5.4. Conclusiones.

5.5. Referencias

5.1. Introducción.

El proceso de fotooxidación de compuestos orgánicos se puede estudiar empleando fotocatalizadores en suspensión o inmovilizados (fotocatálisis convencional) o soportados sobre sustratos conductores (fotoelectrocatalisis). Un problema inherente que surge al usar partículas de semiconductor en suspensión es su separación y recuperación de la fase líquida; esto puede realizarse empleando o bien partículas de fotocatalizador más grandes o soportándolas sobre un sustrato sólido.¹ Desde un punto de vista más fundamental, las suspensiones muestran un bajo rendimiento cuántico, que proviene de una elevada velocidad de recombinación entre los portadores de carga fotogenerados.^{2,3} Además, se necesita un captador electrónico (por ejemplo, oxígeno).

Por el contrario, en una película soportada sobre un sustrato conductor, la aplicación de un potencial positivo puede extraer con eficacia los electrones de las partículas semiconductoras, reduciendo la velocidad de recombinación con los huecos.²⁻⁴ Por tanto, la fotocatalisis asistida electroquímicamente con películas soportadas evita eficientemente la limitación que proviene del proceso de captura electrónica típico de las suspensiones.⁵ En este sentido, Liu y col.⁶ han mostrado recientemente que la constante de primer orden de la oxidación del fenol empleando una suspensión de nanotubos de TiO_2 fue de 0.100 h^{-1} , mientras que dobló su valor a 0.215 h^{-1} empleando un electrodo en película hecho de los mismos nanotubos. Más recientemente, Longo y col.⁷ mostraron que la constante de primer orden de la oxidación de fenol sobre un electrodo de TiO_2 cambiaba de 0.201 h^{-1} a 0.470 h^{-1} al cambiar el potencial de $+0.7$ a $+1.1 \text{ V}$ frente Ag/AgCl .

En este capítulo, se va a mostrar cómo se pueden emplear las medidas de fotocorriente, en combinación con las espectroscópicas, para elucidar total o parcialmente el mecanismo de fotooxidación de diferentes sustratos. En concreto, se ha estudiado la fotooxidación de ácido fórmico sobre óxido de wolframio, y de fenol y catecol sobre óxido de titanio. La combinación de técnicas fotoelectroquímicas y espectroscopías vibracionales, es decir, de medidas macroscópicas y microscópicas respectivamente, ha demostrado ser muy útil para adquirir una mejor y más completa comprensión de la reactividad (inducida por la luz) en la interfase semiconductor/disolución.⁸

5.2. Estudios fotoelectroquímicos con electrodos nanocristalinos de óxido de wolframio.

El óxido de wolframio⁹ es un semiconductor de banda prohibida ancha, que muestra una elevada fotoestabilidad en disoluciones acuosas ácidas. En comparación con el ubicuo óxido de titanio, muestra una menor banda prohibida, lo que es particularmente interesante en posibles aplicaciones fotoelectroquímicas para la conversión de energía solar, ya que cerca del 10% de la radiación solar incidente puede ser utilizada (ver Capítulo 1). Los electrodos de películas delgadas de WO₃ han sido estudiados profusamente, debido a sus propiedades reversibles y rápido electrocromismo.¹⁰ El comportamiento fotoelectroquímico del óxido de wolframio fue estudiado a finales de la década de 1970 y principios de 1980, para el caso de muestras policristalinas¹¹⁻¹⁸ y monocristalinas.^{19, 20} Esta investigación estuvo centrada, principalmente, en las características semiconductoras del óxido y el estudio de la fotooxidación del agua. También se estudió la fotooxidación de aniones haluro,¹⁸ en conexión con la fotooxidación competitiva del agua.²¹

Más tarde, a mitad de la década de 1980, se centró el interés en la fotoelectroquímica de coloides de WO₃.²²⁻²⁴ Se estudió la fotooxidación del agua en presencia de varios aceptores de electrones, así como el intercambio interfacial de electrones entre las partículas y un electrodo colector inerte. Los primeros estudios fotoelectroquímicos con electrodos nanocristalinos aparecieron en la década de 1990,^{25, 26} aunque se registraron muy bajas eficiencias de conversión. La preparación de películas delgadas de WO₃ altamente fotoactivas a partir de coloides²⁷⁻²⁹ supuso un gran avance en los estudios fotoelectroquímicos. Sólo se han desarrollado unos pocos estudios fundamentales en tales muestras nanocristalinas. Se han estudiado cuestiones referentes al transporte electrónico a través de la estructura porosa³⁰ y la fotooxidación de agua^{30,31} o metanol y otras moléculas orgánicas pequeñas.^{27,31,32} Es destacable que, en todos los casos, se encontró una elevada eficiencia de conversión. En este sentido, se ha informado de un buen comportamiento fotoelectroquímico para la oxidación de 2-naftol sobre electrodos nanocristalinos de WO₃ (preparado por un método sol-gel).³³ La obtención de buenas propiedades fotoelectrocatalíticas ha sido relacionada con la presencia de partículas de WO₃ monoclinico.³⁴

Otra forma conveniente de preparar electrodos de película delgada de WO₃ es mediante electrodeposición catódica.^{10,35-37} La gran mayoría de electrodos preparados por este método han sido empleados para estudiar las propiedades electrocromáticas

del óxido. Sólo un par de artículos se ha centrado en el comportamiento fotoelectroquímico de este tipo de muestras. Su y col.³⁸ prepararon películas finas de WO_3 mediante electrodeposición a partir de disoluciones acuosas de tungstato sódico, mostrando propiedades tanto fotocromáticas como electrocromáticas. Sin embargo, se encontraron bajas eficiencias de conversión en los experimentos fotoelectroquímicos. Se observó un mejor comportamiento fotoelectrocatalítico cuando el electrodeposición se realizó a partir de disoluciones de ácido peroxotúngstico. Estas películas (depositadas sobre Pt) han sido usadas para la fotoelectrodegradación de numerosos colorantes en disolución acuosa.³⁹⁻⁴² También se han preparado electrodos de película delgada de WO_3 mediante otras técnicas, tales como *Dr. Blade*, *dip-coating*, pintado capa a capa y *spin-coating*, comparándose su fotoactividad en disolución de HClO_4 0.1 M.⁴³ Además, se ha investigado la electroquímica de la fotooxidación de agua y moléculas orgánicas simples sobre películas delgadas y nanocristalinas de WO_3 en relación con el comportamiento de electrodos mixtos de TiO_2/WO_3 .^{44,45} De forma más reciente, se han empleado *composites* con TiO_2 ,^{46,47} Au-TiO_2 ⁴⁸ y BiVO_4 ,⁴⁹ comprobando que tanto su capacidad fotocatalítica como de almacenamiento de carga aumentaban debido a la presencia del óxido de wolframio. También se ha realizado un esfuerzo significativo para mejorar la actividad fotoelectrocatalítica del óxido de wolframio cambiando las condiciones de preparación de los electrodos. Miller y col.,⁵⁰ mediante pulverización (*sputtering*) consiguieron mejorar la actividad del óxido trabajando con presiones elevadas de oxígeno. Por otro lado, Guo y col.⁵¹ consiguieron, mediante pirólisis ultrasónica y variando las cantidades de precursores, obtener electrodos con diferentes tamaños de partícula, lo que afectaba a su reactividad. Más recientemente, Cao y col.⁵² lograron mediante *etching* con fluoruro, obtener capas de óxido fluoradas con mejor actividad.

Debido a la escasez relativa de estudios sobre el comportamiento de las capas finas de WO_3 preparadas sobre FTO, se ha investigado la fotooxidación de una molécula orgánica modelo (ácido fórmico) con el fin de obtener información de carácter fundamental y examinar el uso de capas electrosintetizadas en dispositivos fotoelectrocatalíticos reales. Este comportamiento se compara con el encontrado para electrodos preparados por depósito de una suspensión de nanopartículas de WO_3 comerciales. También se ha aplicado un modelo cinético, desarrollado en los últimos años, para determinar el mecanismo predominante de la transferencia de hueco interfacial.⁵³⁻⁵⁶ Este modelo permite distinguir, en base a medidas fotoelectroquímicas, entre la transferencia directa e inelástica de huecos libres hacia las especies que

interaccionan fuertemente con la superficie del semiconductor, y la transferencia indirecta e isoenergética de huecos, que ocurre vía radicales OH superficiales.

Finalmente, la adsorción específica del ácido fórmico ha sido revelada mediante espectroscopía infrarroja por reflexión total atenuada (ATR-IR), técnica que ha demostrado ser muy útil para estudiar la interfase semiconductor/disolución.^{8, 57-59} Los resultados de ATR se han relacionado con el comportamiento fotoelectroquímico de los electrodos de WO₃.

En esta primera parte del capítulo se hace énfasis en la utilidad de las medidas fotoelectroquímicas en el estudio de los eventos fotocatalíticos. Para ello, se requiere un modelo (ver Capítulo 2) que describa la fotocorriente en función de:

- 1) Las constantes cinéticas de los procesos químicos fotoinducidos que ocurren en la interfase semiconductor/electrolito.
- 2) La concentración de reactivos.
- 3) El flujo incidente de fotones.

Para los electrodos nanocristalinos de WO₃ estudiados, es destacable que la recombinación electrón-hueco es despreciable bajo un potencial externo suficientemente alto, lo que contrasta con el comportamiento de electrodos análogos de TiO₂.⁵⁵ Una recombinación despreciable facilita la determinación del tipo de mecanismo de transferencia de hueco (directo o indirecto) que prevalece.

5.2.1. Preparación y caracterización de las capas finas.

Las capas finas electrodepositadas y las preparadas por *Dr. Blade* se obtuvieron como se indicó en el Capítulo 3, sección 3.3. Una vez recocidas a 450°C en aire, las películas electrodepositadas resultaron altamente transparentes y homogéneas, mostrando una elevada adherencia. Sin embargo, la transparencia, adherencia y homogeneidad de las películas decrece a medida que aumenta su espesor. Por otro lado, las películas preparadas por *Dr. Blade* eran ligeramente translúcidas y dispersaban la luz visible.

Ambas películas fueron caracterizadas mediante espectroscopía Raman (Fig. 5.1). El espectro correspondiente a la película recién electrodepositada (curva a) muestra picos anchos a 685, 804 y 237 cm^{-1} . La banda a menor número de ondas está probablemente asociada con las vibraciones de flexión O-W-O, mientras que aquellas a mayores frecuencias pueden ser asignadas a los modos de tensión W-O.⁶⁰ Este espectro se puede adscribir al WO_3 con un bajo grado de cristalinidad. Después del recocido térmico a 450°C, ocurre un cambio drástico en el espectro (curva b). Las diferentes bandas se estrechan, lo que indica una cristalización de la película amorfa. Las bandas se localizan ahora muy cerca del número de onda de los 4 modos vibracionales más fuertes del óxido de wolframio monoclinico (*m*- WO_3).⁶⁰ Aquellos a 268 y 323 cm^{-1} corresponden con los modos de flexión O-W-O, y los de 714 y 803 cm^{-1} a los correspondientes modos de tensión. El espectro también muestra bandas débiles entorno a 450 cm^{-1} , que, junto con los modos de la red por debajo de 200 cm^{-1} (132 cm^{-1} en nuestro caso), son características de los óxidos de wolframio cristalinos.^{28, 61, 62} Finalmente, la curva c muestra el espectro Raman para el polvo comercial, a partir del que se preparó la suspensión. En este caso, el recocido térmico no indujo ningún cambio significativo en el espectro, y éste es virtualmente idéntico a la muestra electrodepositada una vez recocida (curva b).

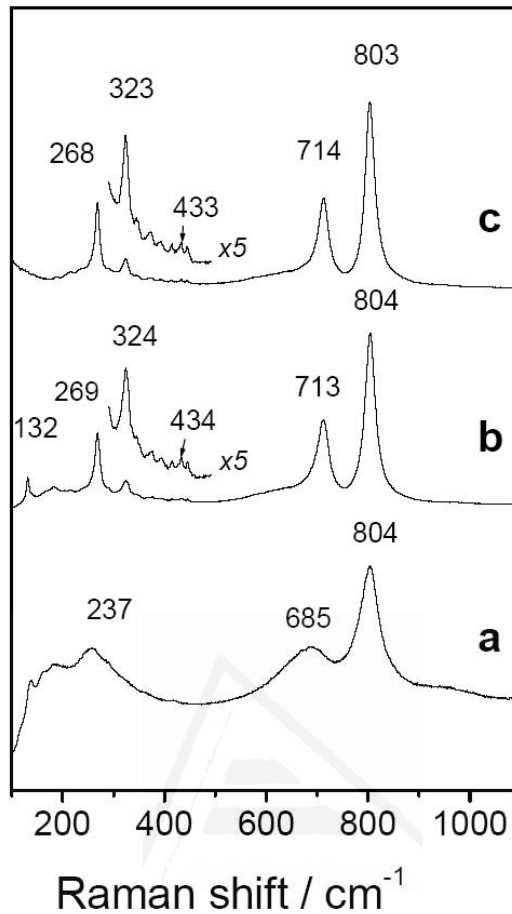


Figura 5.1 Espectros Raman para la película de WO_3 electrodepositada (a) antes y (b) después del tratamiento térmico, y para (c) el polvo comercial nanoscópico de WO_3 . Para las curvas b y c se incluye una magnificación de una región espectral.

La banda prohibida y el tipo de transición óptica de la película electrodepositada fueron obtenidos a partir de experimentos de absorción óptica. La Fig. 5.2a muestra la curva $(Ah\nu)^{1/2}$ frente $h\nu$ (A es la absorbancia de la película y $h\nu$ es la energía de los fotones incidentes), cuya linealidad indica que se verifica la siguiente relación (ec. 5.1):

$$A = \frac{C(h\nu - E_g)^2}{h\nu} \quad (5.1)$$

donde E_g es la energía de la banda prohibida y C es una constante. La ecuación (5.1) es característica de una transición óptica indirecta. Linealizando la ecuación:

$$(Ah\nu)^{1/2} = -E_g C^{1/2} + C^{1/2} h\nu \quad (5.2)$$

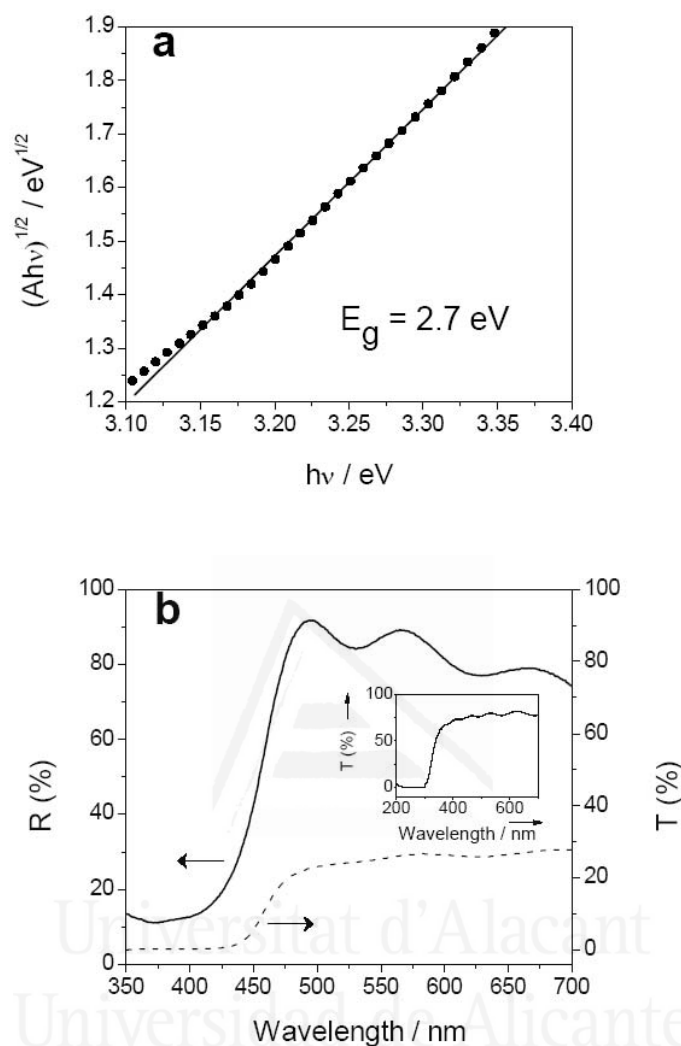


Figura 5.2 a) Determinación de la banda prohibida a partir de una curva $(Ah\nu)^{1/2}$ frente $h\nu$, para una película de WO_3 electrodepositada. b) Espectros de transmitancia y reflectancia difusa para una película preparada a partir del polvo comercial. Inset: espectro de transmitancia difusa para el sustrato de FTO.

Extrapolando la curva lineal, se estimó un valor de E_g entorno a 2.7 eV, de acuerdo con los valores publicados entre 2.6 y 2.8 eV.¹⁰ Por otra parte, en la Fig. 5.2b aparecen los espectros de transmitancia y reflectancia difusa para una película delgada preparada mediante *Dr. Blade* a partir de la pasta de polvo comercial. El inicio de la absorción de la película está localizado entorno a 430 nm, lo que corresponde a un valor de E_g de 2.9 eV. La diferencia encontrada en los valores de E_g para ambas películas nanocristalinas de WO_3 está probablemente relacionada con las pequeñas

diferencias en el dopado, asociado con la deficiencia de oxígeno. El inset de la Fig. 5.2b corresponde a la transmitancia difusa de la placa FTO.

Una vez recocidas, ambas películas de WO_3 fueron examinadas mediante TM-AFM (Microscopía de Fuerza Atómica *tapping mode*). Las imágenes de las Figs. 5.3a y b se corresponden con las películas electrode depositadas y preparadas por *Dr. Blade*, respectivamente.

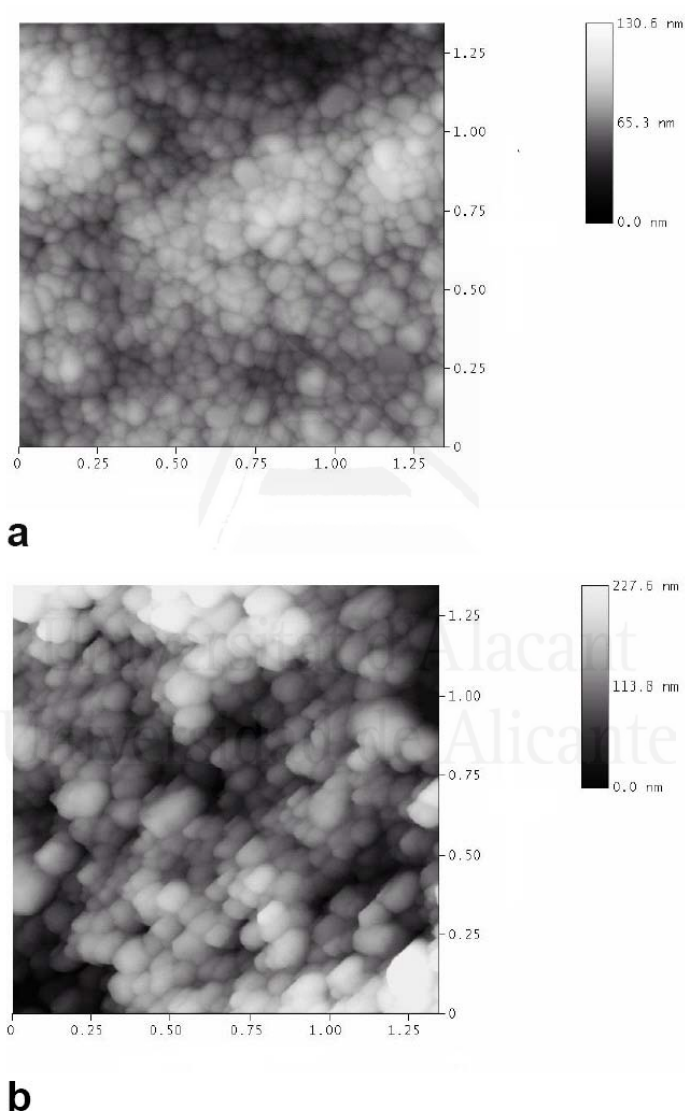


Figura 5.3 Imágenes TM-AFM correspondientes a a) un electrodo de WO_3 electrodepositado y recocido, b) una película de WO_3 preparada por *Dr. Blade*, una vez recocida.

Ambas muestras son nanocrystalinas, con un tamaño de partícula entorno a 30 nm en el caso de las muestras electrode depositadas y entorno a 40 nm en el caso de la muestra preparada mediante *Dr. Blade* (ver imagen TEM, Fig. 5.4). Como se observa, el contraste es mayor en el segundo caso, lo que sugiere la existencia de agregados

de partículas que conducen a una superficie externa menos lisa. Esta observación está en concordancia con la baja transparencia de las películas. Es notable que las capas electrodepositadas son relativamente porosas, como se ha evidenciado en algunos artículos.^{63,64}

Los nanocristales de WO_3 también fueron examinados por TEM. La Fig. 5.4a se corresponde con la muestra preparada por electrodeposición, una vez han sido separadas mecánicamente del sustrato, mientras que la Fig. 5.4b se corresponde con las nanopartículas comerciales.

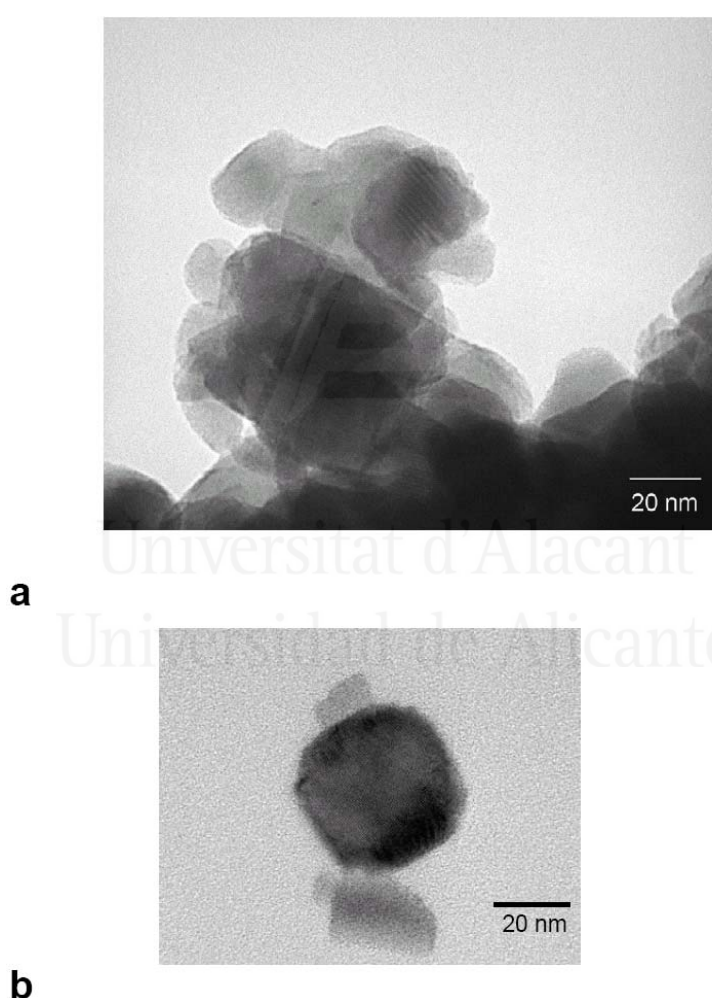


Figura 5.4 Imágenes TEM correspondientes a a) nanopartículas de WO_3 separadas de la película electrodepositada recocida térmicamente, b) nanopartículas de WO_3 comerciales.

En ambos casos, se observa una forma definida en los granos. Como se ha mencionado antes, el tamaño promedio de los nanocristales para la muestra electrosintetizada es de 30 nm. Es destacable que este tamaño de grano es

significativamente menor que el mostrado por Baeck y col.³⁶ para películas electrodepositadas bajo condiciones similares.

5.2.2. Medidas de fotocorriente en el electrolito soporte.

La Fig. 5.5 muestra los voltagramas cíclicos en oscuridad y la densidad de fotocorriente frente al potencial, para una iluminación desde el lado del electrolito (EE) y desde el lado del sustrato (SE) de electrodos nanocristalinos de WO_3 en contacto con HClO_4 1 M. Las Figs. 5.5a y b se corresponden con los electrodos electrodepositados y preparados por *Dr. Blade*, respectivamente.

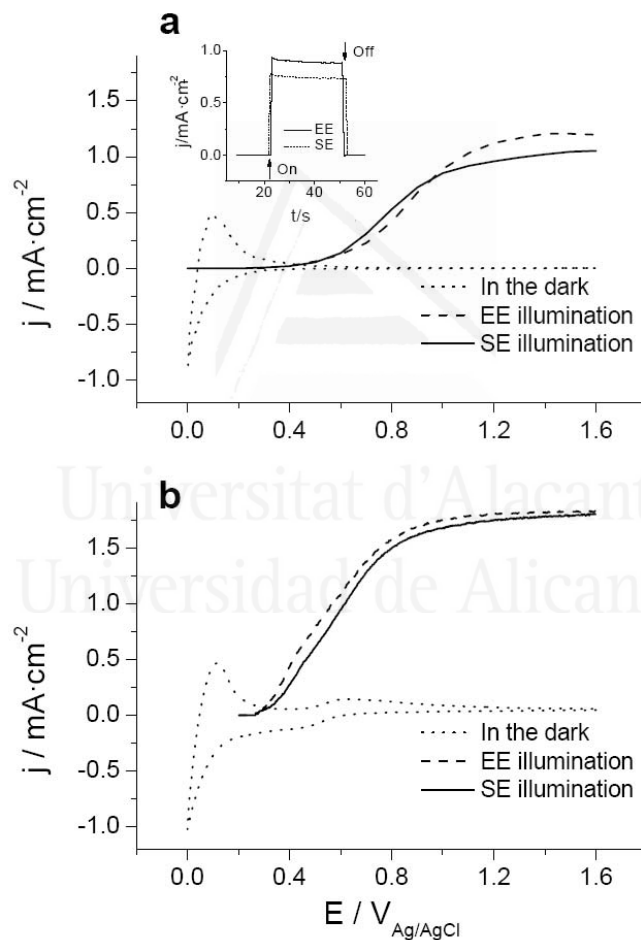


Figura 5.5 Densidad de fotocorriente frente al potencial aplicado para a) un electrodo electrodepositado y b) un electrodo preparado mediante *Dr. Blade*, en contacto con una disolución de HClO_4 1 M, purgada con N_2 , con iluminación frontal (EE) y trasera (SE). También se muestran los voltagramas cíclicos bajo oscuridad (20 mV/s, velocidad de barrido). Inset: transitorio de fotocorriente obtenido bajo iluminación EE y SE, para un electrodo preparado por electrodeposición, en contacto con una disolución de HClO_4 1 M, purgada con N_2 .

En oscuridad, los voltagramas se caracterizan por una amplia región de potencial (de 0.2 a 1.6 V frente Ag/AgCl) que muestra muy bajas corrientes. Si abrimos la ventana de potencial (no se muestra), aparece una corriente faradaica anódica a potenciales más positivos que 1.75 V debida a la oxidación del agua.³⁰ En la región de bajo potencial (por debajo de 0.2 V) aparece un proceso quasi-reversible, que está acompañado de una coloración azul de la película. Este proceso, que ha sido ampliamente estudiado,^{10,25} puede ser explicado en base a la intercalación de protones (ec. 5.3):



Bajo iluminación con una lámpara de arco de Xe, aparece una fotocorriente anódica, que empieza a crecer entorno a 0.9-1.0 V. El registro de transitorios de fotocorriente a diferentes potenciales (no se muestra) permitió localizar el potencial de inicio de la fotocorriente (onset) entorno a 0.20 V_{Ag/AgCl}, es decir, 0.40 V_{NHE}. Por tanto, el material se comporta como un semiconductor tipo *n* con la banda de valencia localizada entorno a 3.1 V_{NHE} (previamente, se determinó una banda prohibida de 2.7 eV), lo que coincide con lo encontrado en la literatura.^{20,30,31} Como se deduce de la comparación de las Figs. 5.5a y b, es similar el comportamiento electroquímico de ambos electrodos bajo iluminación y en oscuridad. El inset en la Fig. 5.5a muestra los transitorios de fotocorriente bajo iluminación EE y SE interrumpida, y con una polarización de 1.6 V. Se obtienen fotocorrientes similares en ambos casos. Se observa el mismo comportamiento en las curvas $j_{ph} - E$ (región de la meseta) para diferentes potenciales y ambos tipos de iluminación. Una vez se corrige la curva SE para las pérdidas por reflexión y absorción de la luz en el vidrio conductor FTO (inset Fig. 2b), se obtienen fotocorrientes y rendimientos cuánticos virtualmente idénticos (margen de $\pm 5\%$). En realidad, los experimentos de transmitancia difusa obtenidos sobre el sustrato conductor revelaron que, para longitudes de onda mayores que 300 nm, la transmitancia promedio era cercana al 80%. Las eficiencias de conversión (IPCE, *Incident Photon-to-Current Efficiency*) en el rango de longitudes de onda donde no se esperan pérdidas importantes por absorción en el sustrato FTO, muestran tendencias similares, aunque para mucho menores potencias incidentes. A 360 nm, el IPCE alcanza valores de 0.26 para iluminación SE y 0.24 para iluminación EE, mientras que a 400 nm estos valores son 0.07 y 0.06 respectivamente.

Una fotocorriente independiente de la dirección de iluminación es indicativa de un bajo grado de recombinación de portadores de carga, lo que caracterizaría a la película electrodepositada (1 μm de espesor), tanto para luz monocromática de baja intensidad, como para luz blanca de elevada intensidad. Consideremos que el transporte de electrones a través de la película nanocrystalina está dominada por la difusión,⁵⁵ de tal modo que la ecuación que describe el transporte de electrones en condiciones de estado estacionario puede ser escrita como (ec. 5.4, ver Capítulo 1):

$$D \frac{d^2 n(x)}{dx^2} + G(x) - R(x) = 0 \quad (5.4)$$

donde D se refiere al coeficiente de difusión efectivo para los electrones, n es la concentración (dependiente de la posición x) del exceso de electrones libres (electrones fotogenerados), y G y R son los términos de generación y recombinación, respectivamente. El dominio de la difusión en el transporte electrónico ha sido considerado por Tacconi y col.⁴⁴ La aproximación de que los huecos fotogenerados son atrapados rápidamente por las especies del electrolito y no contribuyen a la fotocorriente, está implícita en la ec. (5.4). El transporte del electrolito en el interior de la red porosa, aunque no está considerada explícitamente, puede considerarse usando un coeficiente de difusión efectivo y teniendo en cuenta un proceso de transporte ambipolar.⁶⁵

Asumamos como primera aproximación que el término de recombinación en la ec. (5.4) es despreciable, y que el término de generación puede ser aproximado por la ley de Lambert-Beer:

$$D \frac{d^2 n(x)}{dx^2} = -\alpha \Phi_0 \exp(-\alpha x) \quad (5.5)$$

donde Φ_0 es el flujo de fotones incidente y α es la longitud de absorción recíproca. Se lleva a cabo la integración de la ecuación (5.5) teniendo en cuenta las siguientes condiciones de contorno, correspondientes a la aplicación de un potencial suficientemente positivo:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dn(x)}{dx} \right)_{x=d} &= 0, n(x=0) = 0 && (SE) \\ \left(\frac{dn(x)}{dx} \right)_{x=0} &= 0, n(x=d) = 0 && (EE) \end{aligned} \quad (5.6)$$

donde d es el espesor de la película, lo que lleva a las siguientes ecuaciones para la densidad de fotocorriente:

$$\begin{aligned} |j_{ph}| &= FD \left| \frac{dn(x)}{dx} \right|_{x=0} = F\Phi_0 |\exp(-\alpha d) - 1| & (SE) \\ |j_{ph}| &= FD \left| \frac{dn(x)}{dx} \right|_{x=0} = F\Phi_0 |1 - \exp(-\alpha d)| & (EE) \end{aligned} \quad (5.7)$$

donde F es la constante de Faraday. Por tanto, en el caso de recombinación despreciable, se observa la misma densidad de fotocorriente para iluminación EE y SE, como de hecho se observa en la Fig. 5.5. Éste parece ser el caso para electrodos de WO_3 nanocristalino preparados por diferentes métodos.^{30,31} Sin embargo, en el caso de películas preparadas por la técnica de *Dr. Blade*, la fotocorriente bajo iluminación EE es ligeramente menor que la fotocorriente SE corregida. Esto significa que estos electrodos están caracterizados por un cierto grado de recombinación, probablemente debido a su mayor espesor.

La Fig. 5.6 muestra el efecto en la fotocorriente de la saturación del electrolito con oxígeno, para un electrodo electrodepositado.

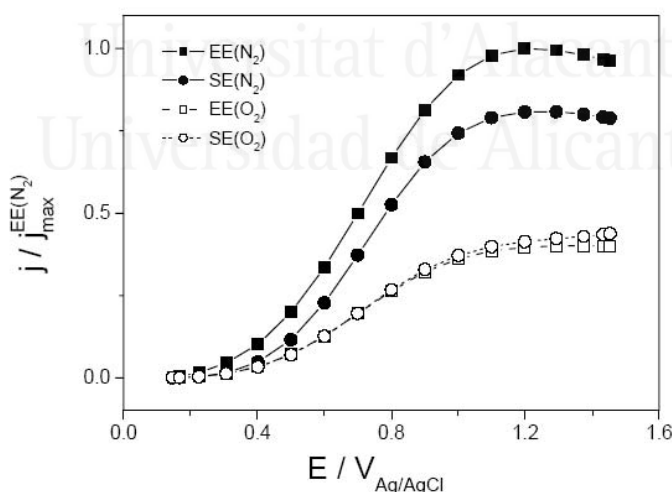
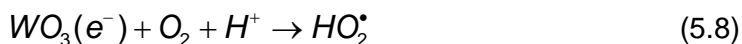


Figura 5.6 Densidad de fotocorriente normalizada frente al potencial obtenida bajo iluminación EE y SE, para un electrodo de WO_3 preparado por electrodeposición, en contacto con una disolución de $HClO_4$ 1 M purgada con N_2/O_2 .

Es interesante observar que, en presencia de oxígeno, la densidad de fotocorriente sea menor que en su ausencia, para una iluminación SE y EE, y a lo largo de todo el rango de potenciales estudiado. Esto significa que algunos de los electrones se

pierden en su camino hacia el sustrato de FTO, mediante reacción con el oxígeno disuelto:



El hecho de que, para las películas nanoporosas de WO_3 , la electroreducción de O_2 sea posible incluso a 1.5 V (Fig. 5.6), puede ser explicado teniendo en cuenta que, en electrodos nanoporosos, la concentración de electrones en la superficie de las nanopartículas del semiconductor está poco afectada por el potencial aplicado.

5.2.3. Estudio fotoelectroquímico de la oxidación del ácido fórmico.

La Fig. 5.7 muestra los voltagramas obtenidos para un electrodo preparado por *Dr. Blade*, bajo iluminación EE y en presencia de diferentes concentraciones de ácido fórmico añadido al electrolito ($HClO_4$ 1 M). Se obtuvieron resultados similares para la muestra electrodepositada.

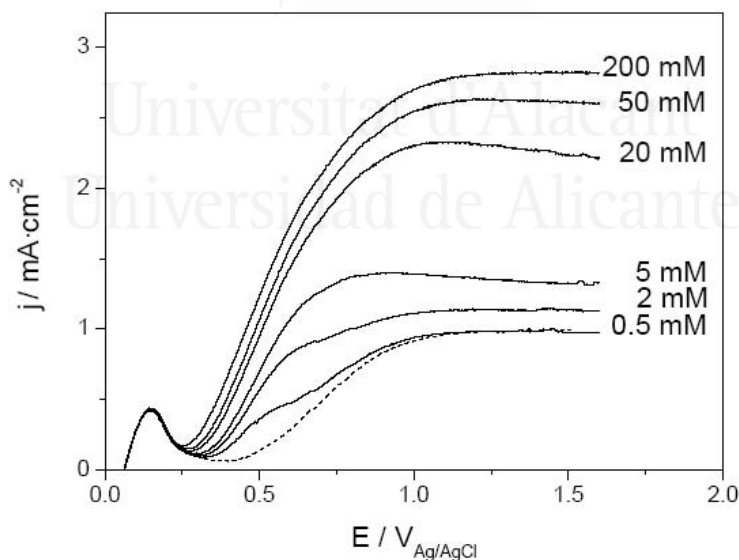


Figura 5.7 Efecto de la adición de diferentes concentraciones de ácido fórmico sobre los voltagramas de fotocorriente, para un electrodo preparado mediante *Dr. Blade* en contacto con una disolución de $HClO_4$ 1 M, purgada con N_2 , y bajo iluminación EE (—). Se incluye el voltagrama sin ácido fórmico (----).

Al añadir ácido fórmico, el comportamiento fotoelectroquímico varía sustancialmente. El potencial de inicio de la fotocorriente (*onset*) se desplaza hacia valores menos positivos a medida que aumenta la concentración del ácido fórmico, de forma similar al

comportamiento observado por Santato y col.³¹ para el caso de la fotooxidación de metanol. El hecho de que no exista una acumulación de carga positiva en superficie (responsable del desplazamiento en el *onset* en el caso de la fotooxidación del agua) en presencia del compuesto orgánico, refleja que el ácido fórmico, probablemente adsorbido en los sitios superficiales W(VI) del óxido, actúa como un capturador eficaz de huecos.

También es destacable que, para bajas concentraciones de ácido fórmico (0.5 mM), aparece un hombro cerca del *onset* de fotocorriente, entorno a $0.5 V_{Ag/AgCl}$. Se ha observado un comportamiento similar para electrodos monocristalinos de rutilo en contacto con disoluciones ácidas de metanol.⁶⁶ El mismo se atribuyó a la fotooxidación del metanol adsorbido, mediada por una transferencia directa de hueco. Sabiendo que la interacción del metanol con la superficie de TiO_2 es bastante débil,⁶⁷ se requirió una concentración 1 M para observar un comportamiento similar al observado en este caso para 0.5 mM de ácido fórmico. La aparición de este hombro para bajas concentraciones de ácido fórmico constituye un primer indicio de que se adsorbe sobre el WO_3 .

Otro resultado significativo es el aumento en la densidad de fotocorriente en la región de potenciales altos, activado por la adición de ácido fórmico. Tal incremento depende fuertemente de la concentración del ácido fórmico y alcanza un valor límite para una concentración entorno a 0.1 M. Este comportamiento indica que está operando un mecanismo de doblamiento de corriente (*current-doubling*) (Fig. 5.8).

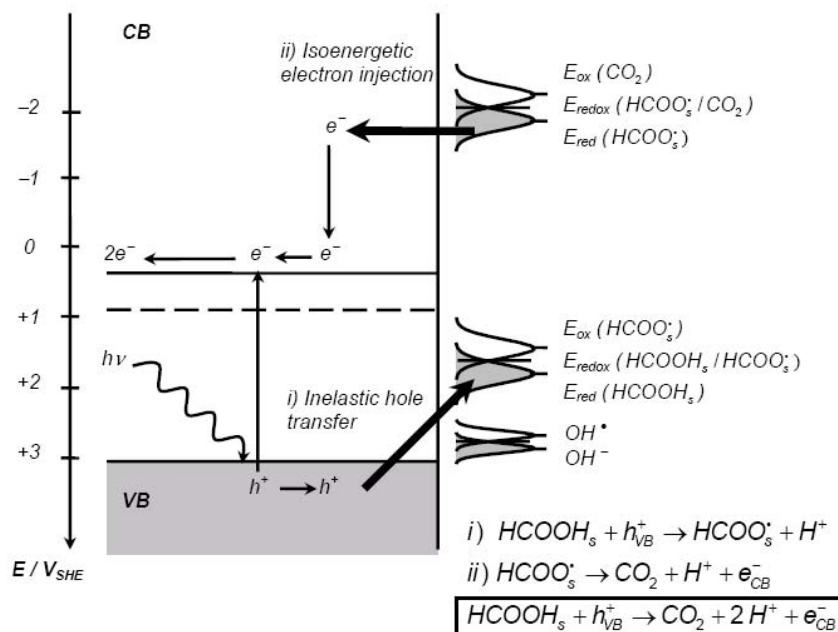


Figura 5.8 Diagrama de bandas para un electrodo nanocrystalino de WO_3 (sin doblamiento de bandas) en contacto con una disolución acuosa a pH = 0. Se muestra la localización de los límites de la banda de conducción y de valencia, así como los diferentes niveles para el ácido fórmico y las especies relacionadas. La distribución de estas especies (energía de reorganización) es hipotética, así como la localización de los estados OH^*/OH^- . Las zonas sombreadas representan estados electrónicos llenos. También se muestran esquemáticamente: la fotogeneración de portadores de carga, el ataque inelástico del hueco, y la inyección electrónica isoenergética.

De hecho, en la primera etapa de fotooxidación (transferencia inelástica de hueco al $HCOOH$ adsorbido), se genera un radical $HCOO^*$ muy reductor, dado que $E^0(HCOO^*/CO_2 + H^+) = -2 V_{NHE}$,⁶⁸ siendo capaz de inyectar, de forma muy eficaz, un electrón en la banda de conducción del WO_3 . Esto significa que, por cada fotón absorbido, circulan dos electrones por el circuito externo: uno generado directamente por fotoexcitación de la banda prohibida, y el otro inyectado por el radical $HCOO^*$. Como el borde inferior de la banda de conducción está localizado entorno a $0.2 V_{Ag/AgCl}$, existe un buen solapamiento entre los niveles energéticos vacíos de la banda de conducción y los niveles llenos del radical $HCOO^*$, de tal modo que existe una elevada probabilidad de inyección electrónica isoenergética hacia la banda de conducción. Incluso en el caso ideal, para observar un doblamiento perfecto de la corriente, todos los huecos fotogenerados deberían ser capturados por las moléculas de ácido fórmico, es decir, si una fracción de los huecos son capturados por el agua, el factor de multiplicación será menor que 1. Esto requiere que la concentración superficial de ácido fórmico sea suficientemente grande para competir eficientemente con el disolvente. Incluso en el caso de una quimisorción fuerte, se necesitará una

concentración en disolución relativamente grande para, virtualmente, saturar la superficie.

A continuación nos referiremos al factor de multiplicación como la relación entre la fotocorriente observada para una concentración elevada de ácido fórmico, y la fotocorriente en ausencia de ácido fórmico. Dependiendo del electrodo empleado en particular y del método de preparación, el factor varía entre 2 ($\pm 10\%$) para muestras electrodepositadas y 3 ($\pm 10\%$) para electrodos nanoporosos preparados a partir de la suspensión. Esta diferencia es atribuible al grado de recombinación ligeramente mayor en el último caso (nótese que el electrodo preparado por *Dr. Blade* es mucho más grueso que el electrodepositado). De hecho, factores de multiplicación mucho mayores que 2 pueden ser observados cuando la recombinación es muy grande en ausencia de reductores.⁶⁹ En tal caso, el reductor añadido aumenta la fotocorriente no sólo por inyección electrónica sino también por reducción de la recombinación superficial. También se ha observado un doblamiento de corriente casi perfecto para la fotooxidación de metanol sobre electrodos nanocristalinos de WO_3 .^{27,29,31}

La Fig. 5.9 muestra cómo la densidad de fotocorriente depende de la concentración de ácido fórmico para tres potenciales de polarización distintos, en el caso de un electrodo preparado por electrodeposición.

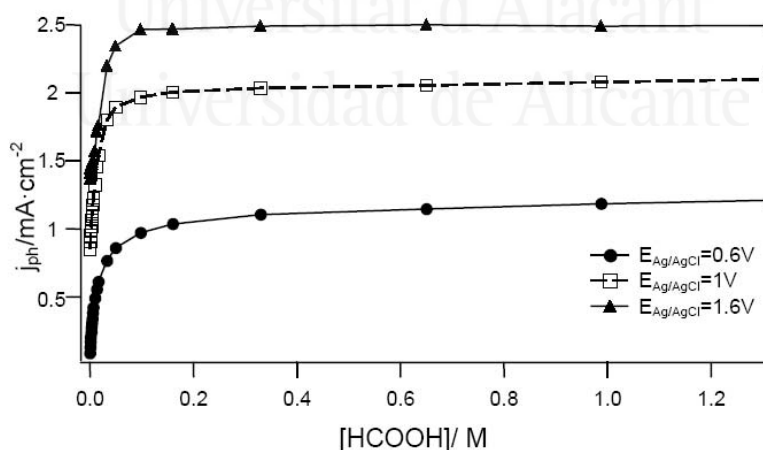


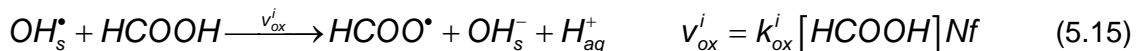
Figura 5.9 Densidad de fotocorriente estacionaria obtenida para un electrodo de WO_3 preparado por electrodeposición, en función de la concentración de ácido fórmico, y para tres potenciales aplicados diferentes.

El potencial menos positivo escogido ($0.6 \text{ V}_{Ag/AgCl}$) corresponde con la región donde la fotooxidación del agua es prácticamente inexistente, mientras que en el potencial más positivo ($1.6 \text{ V}_{Ag/AgCl}$) la fotocorriente se satura, tanto en ausencia como en presencia

de ácido fórmico. Se observa una meseta en al fotocorriente para $[\text{HCOOH}] \geq 0.1 \text{ M}$. Además, se observa un doblamiento de corriente casi ideal para $E = 1.6 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$.

5.2.4. Modelo cinético para la fotocorriente.

Tal y como se ha señalado en el Capítulo 2, una cuestión abierta y fundamental respecto a la actividad fotocatalítica de cualquier semiconductor es si la transferencia interfacial de huecos a las especies reducidas en disolución transcurre de forma directa o indirecta.⁴¹⁻⁴³ Un mecanismo directo involucra la transferencia inelástica de huecos fotogenerados en la banda de valencia hacia los niveles energéticos llenos localizados en la banda prohibida y asociados con especies enlazadas en superficie. Por el contrario, el mecanismo indirecto ocurre a través de huecos atrapados en superficie y fotogenerados en la primera etapa de la fotooxidación del agua ($\text{H}_2\text{O} + h^+ \rightarrow \text{OH}_s^* + \text{H}^+$). En los últimos años, se ha desarrollado un modelo cinético para los casos en los que la recombinación superficial es despreciable, y ha demostrado ser apropiado para determinar el mecanismo de transferencia de hueco prevaleciente, en el caso de electrodos policristalinos de anatasa.⁵³ Tal modelo se basa en la existencia de oxidación competitiva de las especies disueltas y las moléculas de agua, y en la presencia del fenómeno de doblamiento de corriente. Más tarde, este modelo fue extendido a dispersiones de partículas coloidales⁵⁴ y, finalmente, a electrodos nanocristalinos.⁵⁵ Dado que no se encontró una recombinación significativa para electrodos de WO_3 , el modelo desarrollado para los electrodos policristalinos de anatasa puede ser fácilmente extendido para electrodos nanocristalinos de WO_3 . Se asume que la química interfacial para la fotooxidación de ácido fórmico sobre WO_3 es similar a la propuesta para TiO_2 (ec. 5.10-5.18).^{53,55}





donde α y Φ_0 representan el coeficiente de absorción y el flujo de fotones incidente, respectivamente, y N corresponde a la densidad superficial de grupos OH_s^- . La fracción de esos sitios que han atrapado un hueco (OH_s^*) viene denotada por f , y n_s y $[h_s^+]$ son las concentraciones de los electrones libres en la banda de conducción y los huecos libres en la banda de valencia, respectivamente. Las etapas correspondientes a los mecanismos directo e indirecto, y la inyección electrónica, vienen indicados por “d”, “i” y “inj”, respectivamente. La formación de radicales OH_s^* bajo iluminación de dispersiones acuosas de WO_3 ha sido demostrada mediante atrapamiento de espín (electrónico).⁷⁰ Además, la generación de especies peroxo en la fotooxidación del agua se argumenta por el hecho que la iluminación prolongada de electrodos nanocristalinos de WO_3 en disolución de ácido perclórico conduce a la formación de una cantidad significativa de H_2O_2 en disolución (5% del rendimiento farádico).³¹ Nótese que no hay estudios suficientemente completos sobre la naturaleza molecular de las especies oxidantes del mecanismo (huecos atrapados) con lo que no podemos ser más explícitos, al contrario de lo que ocurría con el óxido de titanio.^{71,72}

La cuestión es cuál de los mecanismos de oxidación paralelos, etapa (5.15) o (5.16), está gobernando el proceso global. Mediante integración de la ecuación (5.4), obtenemos para la densidad de fotocorriente estacionaria:

$$|j_{ph}| = FD \left| \frac{dn(x)}{dx} \right|_{\text{contacto}} = F \int_0^d |R(x) - G(x)| dx \cong F \int_0^d |G(x)| dx \quad (5.19)$$

donde el término de generación tiene dos contribuciones: la primera se corresponde directamente con la absorción de luz y la segunda con la inyección electrónica en la banda de conducción del semiconductor, a partir del radical $HCOO^*$ fotogenerado. Ambas pueden ser derivadas del mecanismo cinético anterior.

Si consideramos que la transferencia de huecos sigue un mecanismo indirecto, la etapa (5.15) predomina sobre (5.16). En el estado fotoestacionario, la concentración de los intermedios debe ser constante. Por tanto:

$$\frac{d[OH_s^*]}{dt} = \frac{d[h_s^+]}{dt} = \frac{d[(H_2O_2)_s]}{dt} = \frac{d[(HO_2^*)_s]}{dt} = \frac{d[HCOO^*]}{dt} = 0 \quad (5.20)$$

En consecuencia, se verificarán las siguientes ecuaciones:

$$v_1 = 2v_2 + v_{ox}^i \quad (5.21)$$

$$v_2 = v_3 = v_4 \quad (5.22)$$

$$v_{inj} = v_{ox}^i \quad (5.23)$$

$$Bv_0 = v_1 + v_3 + v_4 \quad (5.24)$$

El factor B se ha introducido para tener en cuenta que la velocidad de generación de portadores de carga en la etapa (5.10) está expresada en $cm^{-3}s^{-1}$, mientras que el resto de velocidades de reacción (5.11-5.18) se definen por unidad de área superficial real (interna) de la película porosa, y vienen dadas en $cm^{-2}s^{-1}$.⁵⁵ B puede aproximarse por la relación V/S , donde V se refiere al volumen total de la película nanocrystalina y S se refiere a su área superficial interna. V/S es del orden del diámetro de partícula.

A partir de las ecuaciones (5.10)-(5.24), se puede derivar el recubrimiento fraccional de OH_s^* en superficie:

$$f = \frac{-k_{ox}^i [HCOOH] + \sqrt{(k_{ox}^i [HCOOH])^2 + 16k_2 B \alpha \Phi_0 \exp(-\alpha x)}}{8Nk_2} \quad (5.25)$$

Para obtener la expresión final para la fotocorriente, podemos emplear el Teorema del Valor Medio, que establece que:

$$\int_0^d G(x) dx = G(\xi) d, \quad 0 < \xi < d \quad (5.26)$$

Consecuentemente, la densidad de fotocorriente en el estado estacionario vendrá dada por:

$$j_{ph} = FdG(\xi) = Fd\left(v_0 + \frac{v_{inj}}{B}\right) = Fd\left(v_0 + \frac{v_{ox}^j}{B}\right) \quad (5.27)$$

Introduciendo expresiones explícitas para v_0 y v_{ox}^j , de acuerdo con las ecuaciones (5.10), (5.15) y (5.25), se obtiene la siguiente ecuación para la densidad de fotocorriente estacionaria (en la región de la meseta):

$$j_{ph} = Fd\left[\alpha\Phi_0 \exp(-\alpha\xi) - \frac{k_{ox}^i [HCOOH]}{8Bk_2} \left(k_{ox}^i [HCOOH] - \sqrt{(k_{ox}^i)^2 [HCOOH]^2 + 16Bk_2\alpha\Phi_0 \exp(-\alpha\xi)} \right)\right] \quad (5.28)$$

Por otra parte, si predomina el mecanismo de transferencia directa de hueco (ec. 5.16), entonces en el estado fotoestacionario (ec. 5.29-5.31)

$$v_1 = 2v_2; v_2 = v_3 = v_4 \quad (5.29)$$

$$v_{inj} = v_{ox}^d \quad (5.30)$$

$$Bv_0 = v_1 + v_3 + v_4 + v_{ox}^d = v_1 + 2v_2 + v_{ox}^d \Rightarrow v_{ox}^d = Bv_0 - 4v_2 \quad (5.31)$$

Para intensidades de luz suficientemente bajas, podemos considerar que $f \ll 1$. Por tanto, el cubrimiento fraccional en superficie de radicales OH_s^* será:

$$f^2 = \frac{k_1 B \alpha \Phi_0 \exp(-\alpha x)}{4k_1 k_2 N^2 + 2k_2 k_{ox}^d [(HCOOH)_s]} N \quad (5.32)$$

Finalmente, la densidad de fotocorriente estacionaria vendrá dada por:

$$\frac{j_{ph}}{F} = \int_0^d \left(v_0 + \frac{v_{inj}}{B} \right) dx = \left(1 + \frac{k_{ox}^d [(HCOOH)_s]}{2Nk_1 + k_{ox}^d [(HCOOH)_s]} \right) \int_0^d \alpha\Phi_0 \exp(-\alpha x) dx \quad (5.33)$$

Tras la integración, se obtiene la siguiente ecuación:

$$j_{ph} = F\Phi_0 (1 - \exp(-\alpha d)) \left(\frac{2k_1 N + a [(HCOOH)_{aq}] (2k_1 N + 2k_{ox}^d b)}{2k_1 N + a [(HCOOH)_{aq}] (2k_1 N + k_{ox}^d b)} \right) \quad (5.34)$$

donde se ha asumido una adsorción tipo Langmuir para el ácido fórmico. El parámetro a se corresponde con la constante de equilibrio de adsorción y b a la concentración superficial de sitios de adsorción.

Los tests experimentales propuestos para la versión del modelo aplicado a electrodos policristalinos, continúan siendo válidos en este caso.⁵³ En concreto, en un intervalo de flujos fotónicos adecuado, el mecanismo indirecto conduciría a una dependencia no lineal de la densidad de fotocorriente con el flujo fotónico, y

$\left(\frac{\partial j_{ph}}{\partial [HCOOH]} \right)_{[HCOOH] \rightarrow 0}$ debería depender linealmente con la raíz cuadrada del flujo

incidente de fotones ($\Phi_0^{1/2}$). Igualmente, si predomina la transferencia directa de hueco, es de esperar una dependencia lineal de la densidad de fotocorriente con el flujo fotónico, en ausencia de limitaciones por transporte de masa. Además, se debería

obtener una dependencia lineal de $\left(\frac{\partial j_{ph}}{\partial [HCOOH]} \right)_{[HCOOH] \rightarrow 0}$ con el flujo incidente de

fotones.⁵³ Es destacable que, incluso en el caso de que la recombinación fuera importante, las pruebas del modelo seguirían siendo válidas. De hecho, para un

reductor disuelto (RH_2)_{aq}, se verificaría que $\left(\frac{\partial j_{ph}}{\partial [RH_2]} \right)_{[RH_2] \rightarrow 0} \propto \Phi_0^c$, donde $c \geq 1$

cuando prevaleciera la transferencia directa de hueco, mientras que $c \leq 0.5$ en el caso que la transferencia indirecta de hueco fuera predominante.⁵⁵

Apliquemos estos tests a nuestros resultados experimentales para la oxidación fotoelectroquímica del ácido fórmico sobre electrodos nanocristalinos de WO₃. La Fig. 5.10 muestra que la densidad de fotocorriente estacionaria depende linealmente del flujo incidente de fotones para cualquier concentración de ácido fórmico, incluso en su ausencia.

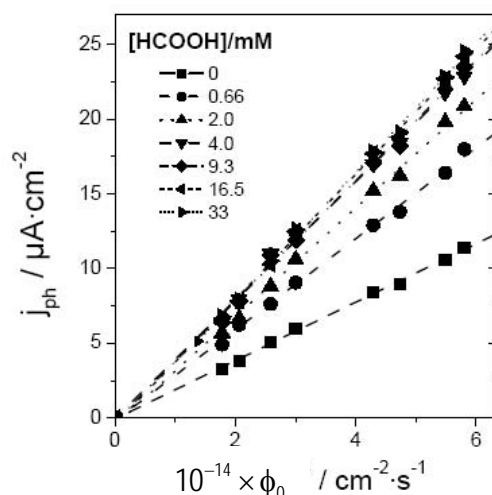


Figura 5.10 Densidad de fotocorriente estacionaria frente al flujo incidente de fotones ($\lambda = 360$ nm) para diferentes concentraciones de ácido fórmico, en el caso de una película electrodepositada. Electrolito soporte, HClO_4 1 M.

Tal linealidad, predicha por la ecuación (5.34), es otra indicación del bajo grado de recombinación existente en estas capas delgadas. De hecho, se ha demostrado⁵⁵ que en el caso de electrodos nanocristalinos, donde la difusión es la principal fuerza motriz para el transporte electrónico a lo largo de la película, una dependencia lineal de la densidad de fotocorriente con la intensidad de luz incidente, se corresponde con una recombinación electrón-hueco despreciable. Cuando la recombinación es elevada, es de esperar que la fotocorriente dependa linealmente con la raíz cuadrada de la intensidad de luz incidente.⁵⁵

La Fig. 5.11 muestra la dependencia de la densidad de fotocorriente estacionaria con la concentración de ácido fórmico para diferentes flujos incidentes de luz monocromática (360 nm), mientras que en la Fig. 5.12 aparece la dependencia de la pendiente en el origen de la Fig. 5.11 con el flujo incidente.

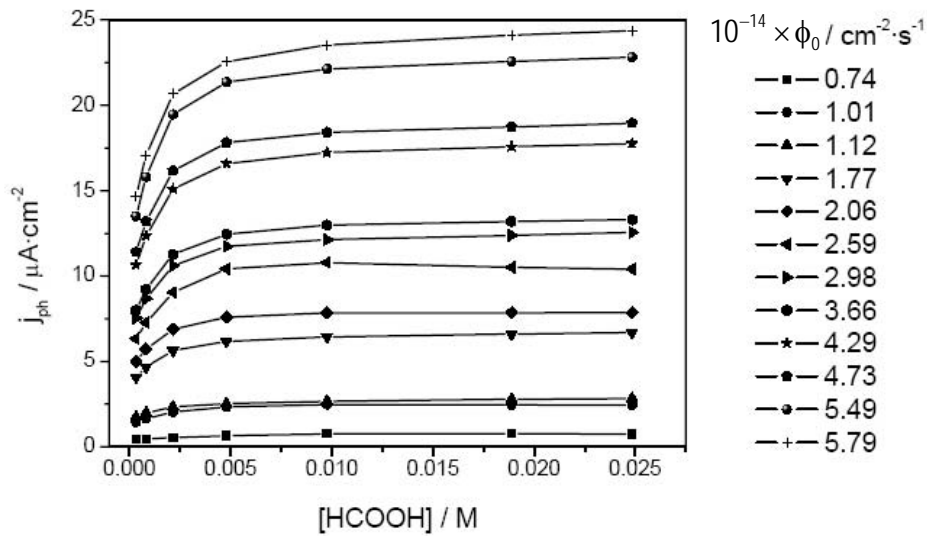


Figura 5.11 Densidad de fotocorriente estacionaria frente la concentración del ácido fórmico, para diferentes flujos incidentes de fotones ($\lambda = 360$ nm), en el caso de una película electrodepositada. Electrolito soporte, HClO_4 1 M.

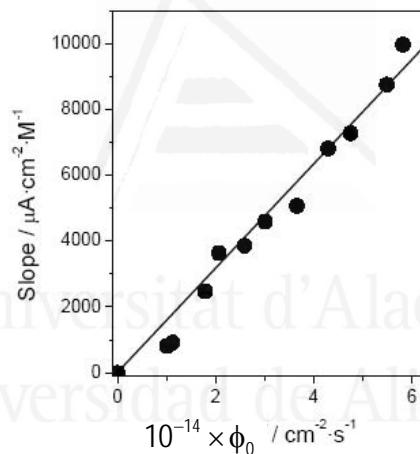


Figura 5.12 Pendiente en el origen de la curva j_{ph} frente $[\text{HCOOH}]$ (Fig. 5.11), en función del flujo incidente de fotones ($\lambda = 360$ nm), en el caso de una película electrodepositada. Electrolito soporte, HClO_4 1 M.

Se puede observar una dependencia lineal en el último caso, lo que indica que la fotooxidación del ácido fórmico transcurre a través de un mecanismo de transferencia directa de hueco, como ya se ha observado para la fotooxidación del ácido fórmico sobre electrodos de anatasa policristalinos y nanocristalinos.^{53,55}

Como ya discutimos en base a consideraciones energéticas en un artículo previo del grupo de investigación,⁵³ así como en el Capítulo 2, la prevalencia de una transferencia directa de hueco está generalmente ligada a la adsorción específica de las especies reductoras, de tal modo que la transferencia de carga interfacial ocurre

inelásticamente. Un mecanismo de transferencia directa de hueco de forma isoenergética, en ausencia de adsorción específica, es improbable en el caso del óxido de wolframio, teniendo en cuenta que el potencial redox del par $HCOOH/HCOO^* + H^+$ está localizado entorno a $1.5 V_{NHE}$, mientras que el borde superior de la banda de valencia del WO_3 está situado entorno a $3.1 V_{NHE}$. Consideraciones similares ya se hicieron en el Capítulo 2 (sección 2.3) a propósito del óxido de titanio. Por tanto, se puede concluir que la fotooxidación del ácido fórmico sobre WO_3 involucra su adsorción y una transferencia inelástica y directa de hueco. Una primera indicación de la adsorción específica del ácido fórmico sobre WO_3 es la aparición de un hombro en la curva $j_{ph} - E$ para bajas concentraciones de ácido fórmico (ver Fig. 5.7). Mediante experimentos de espectroscopía infrarroja *in situ*, se puede obtener una evidencia experimental directa de esta adsorción.

Aunque no se muestra, la oxidación fotoelectroquímica del metanol también fue investigada del mismo modo. Se encontró que, tanto la densidad de fotocorriente

como $\left(\frac{\partial j_{ph}}{\partial [CH_3OH]} \right)_{[CH_3OH] \rightarrow 0}$, varían linealmente con el flujo incidente de fotones. Este

comportamiento indica una transferencia directa de hueco también para el caso de la fotooxidación de metanol, en oposición al comportamiento encontrado para electrodos nanocristalinos y policristalinos de TiO_2 .^{53,55} Esta notable diferencia está probablemente relacionada con la mayor acidez de Lewis de los sitios W^{VI} comparada con la de los sitios Ti^{IV} , lo que favorece la adsorción de bases de Lewis débiles, tales como el metanol.

5.2.5. Estudio de la adsorción de ácido fórmico mediante medidas ATR-IR.

La Fig. 5.13 muestra el espectro ATR-IR correspondiente a una disolución de ácido fórmico 1 mM y $HClO_4$ 0.1 M, en ausencia (a) y presencia (b) de una película nanocristalina de WO_3 depositada sobre el prisma de ZnSe utilizado en estas medidas.

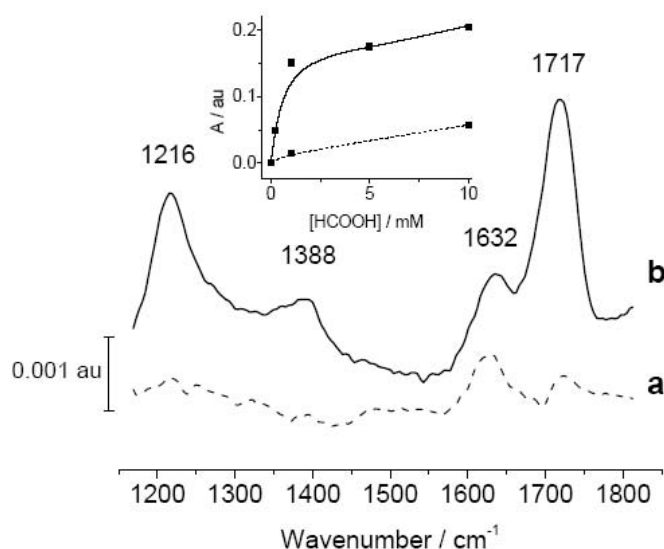


Figura 5.13 Espectros ATR-IR para una disolución de ácido fórmico 1 mM en HClO₄ 0.1 M, en ausencia (a) y presencia (b) de una película nanocristalina de WO₃. Inset: dependencia de la intensidad de pico integrada a 1200 cm⁻¹ con la concentración de ácido fórmico, en ausencia (-----) y presencia (—) de la capa nanocristalina de WO₃.

El espectro a se caracteriza por una banda entorno a 1620 cm⁻¹, que se corresponde con la flexión $\delta(OH)$ del agua sin compensar, junto con una débil banda entorno a 1720 cm⁻¹, adscrita al modo de tensión $\nu(C=O)$ para el ácido fórmico sin disociar. Como era de esperar, el ácido no disociado es la especie predominante en disolución. La aparición de bandas prominentes en el espectro b indica la adsorción molecular del ácido. La banda localizada a 1632 cm⁻¹ puede ser adscrita al agua sin compensar, y las bandas a 1717, 1388 y 1216 cm⁻¹ se corresponden con los modos de tensión $\nu(C=O)$, $\nu(C-H)$ y $\nu(C-O)$ del ácido fórmico, respectivamente.⁷³ La dependencia de la absorbancia de la banda $\nu(C=O)$ con la concentración del ácido fórmico aparece en el inset de la Fig. 5.13, tanto en presencia como en ausencia de la película nanoporosa de WO₃. La diferente dependencia con la concentración de la intensidad de la banda causada por la presencia de WO₃ constituye una evidencia adicional de la adsorción de ácido fórmico. La adsorción del ácido fórmico sobre WO₃ es distinta al tipo de adsorción encontrado para el caso de otros óxidos como ZrO₂, Ta₂O₅ o TiO₂. Para estos óxidos, la adsorción de ácido fórmico a partir de disoluciones acuosas es, principalmente, disociativa, dando formiato adsorbido, caracterizado por bandas^{57,67,73,74} entorno a 1350, 1380 y 1580 cm⁻¹. Sin embargo, es destacable que la adsorción de ácido fórmico en fase gas sobre películas nanocristalinas de rutilo ocurre tanto en forma asociativa como disociativa.⁵⁸ Igualmente, la adsorción (a temperatura ambiente) del ácido fórmico en fase gas sobre otros sustratos, como Fe₂O₃ (hematite)

y WO_3 monoclinico, ocurre principalmente de forma molecular, como ha sido revelado mediante medidas de reflectancia difusa en IR.^{75,76}

Para entender este particular comportamiento, es de vital importancia tener en cuenta la química superficial del WO_3 en contacto con disoluciones acuosas. El punto isoeléctrico (punto de carga cero) del WO_3 parece estar localizado a valores de pH tan bajos como 0.3-0.5.⁷⁷ Por tanto, la adsorción de especies aniónicas no está favorecida sobre la superficie de WO_3 , que permanece virtualmente neutra o negativamente cargada, incluso en disoluciones tan ácidas como las empleadas en este estudio. En principio, se puede pensar en tres sitios diferentes de adsorción para el ácido fórmico (Fig. 5.14):

- i) Sitios W^{VI} con agua enlazada (modo I).
- ii) Sitios W^{VI} con acidez tipo Brønsted (modo II).
- iii) Sitios W^{VI} con acidez tipo Lewis (modos III y IV).⁷⁸

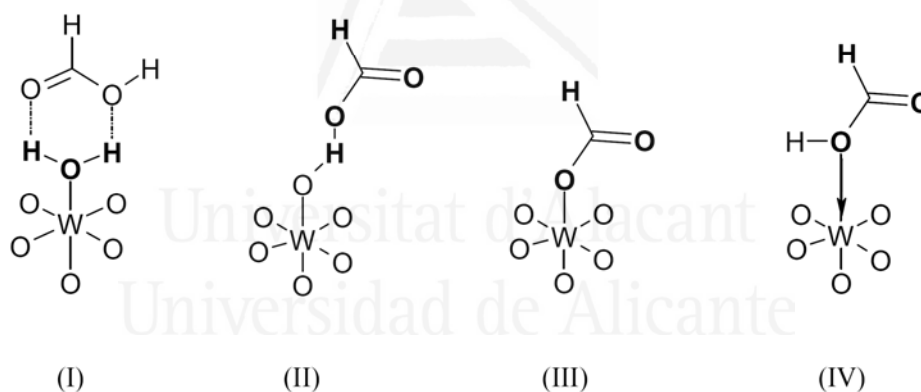


Figura 5.14 Modos de adsorción del ácido fórmico en los sitios superficiales de W^{VI} . Modo I: el ácido fórmico enlazado a moléculas de agua, adsorbidas en los sitios W^{VI} ; modo II: adsorción en lugares con acidez tipo Brønsted; modos III y IV: adsorción del ácido fórmico o del formiato en sitios con acidez tipo Lewis.

Los modos I y II se corresponderían con una adsorción bastante débil, a través de enlaces de hidrógeno. Por el contrario, los modos III y IV implicarían una adsorción más fuerte, ya que la molécula de ácido fórmico se comportaría como un ligando para el centro W^{VI} superficial.

Como nuestros resultados experimentales muestran que la adsorción es asociativa (molecular), se debe descartar el modo III. Los modos I y II podrían, en principio,

operar, pero la prevalencia del mecanismo de transferencia directa de hueco, como muestran las medidas fotoelectroquímicas, los convierte en improbables. De hecho, la existencia de una ad-capa de moléculas de agua (o especies hidroxilo) interpuesta entre la superficie del óxido y las moléculas de ácido fórmico disuelto podría impedir la captura directa e inelástica de los huecos libres de la banda de valencia por parte de las especies de ácido fórmico adsorbidas. Por tanto, la configuración de adsorción más probable es el modo IV.

5.3. Estudio de la fotooxidación de compuestos aromáticos con electrodos nanocristalinos de óxido de titanio.

Los compuestos fenólicos se usan ampliamente en la industria, como disolventes y como reactivos. Suponen una amenaza medioambiental, siendo los contaminantes más comunes en los residuos industriales.⁷⁹⁻⁸² El fenol es un contaminante tóxico y que se degrada lentamente,⁸² presente en diferentes residuos que provienen de las industrias papeleras, textiles, petroquímicas, de pinturas, las plantas pesticidas, etc.^{82,83} El catecol también puede considerarse como un contaminante modelo y un intermedio importante en el mecanismo de fotooxidación del fenol.^{81,84} El uso de fotocatalizadores, particularmente de óxido de titanio, ha surgido en las últimas dos décadas como un método prometedor y efectivo de descontaminación de efluentes.^{81,85-87} Muchos autores han afirmado que la cinética de fotooxidación sobre TiO_2 , tanto del fenol^{79,88} como del catecol,⁸⁹ es de primer orden. Otros compuestos aromáticos hidroxilados también siguen una cinética de primer orden.⁹⁰ Sin embargo, todavía no está claro si el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood es apropiado para describir el proceso de oxidación, existiendo una gran controversia entorno a esta cuestión.⁹⁰⁻⁹⁵

Las características del fotocatalizador (óxido de titanio) determinan, en gran medida, la eficiencia del proceso de degradación. Bajo iluminación, los huecos fotogenerados (libres en la banda de valencia o atrapados en los estados superficiales) serán responsables de oxidar los sustratos orgánicos. La reacción directa de los compuestos orgánicos con los huecos libres sólo puede competir con su reacción con los atrapados en superficie si las moléculas orgánicas se encuentran fuertemente adsorbidas en la superficie del catalizador.^{95, 96 - 100} Por otra parte, se acepta comúnmente que sólo la fase anatasa es activa para la fotodegradación del fenol, mientras que la fase rutilo es completamente inactiva para esta reacción.^{80,101}

No sólo las propiedades del fotocatalizador son importantes en el proceso fotoinducido, sino también las características de los reductores orgánicos. El catecol es un ácido diprótico débil que permanece sin disociar en un amplio rango de pH ($pK_1 = 9.2$, $pK_2 = 13.0$), formando complejos muy estables con los iones $Ti(IV)$.¹⁰²⁻¹⁰⁴ Se adsorbe formando dos adsorbatos localizados en diferentes sitios de adsorción (no competitivos): uno es la especie sin disociar y el otro una especie catecolato de tipo quelato (adsorbato más estable).^{84,105} Los aniones catecolato (especies quelatos) se enlazan a los iones Ti superficiales en un proceso de sustitución de grupos OH .¹⁰² En el caso del fenol se ha descrito una interacción débil con la superficie del óxido de titanio,^{92,106} aunque se ha demostrado su adsorción tanto desde fase acuosa^{107,108} como gaseosa.^{109,110}

Existe un amplio consenso en que la primera etapa del proceso de oxidación del fenol es la activación del anillo aromático mediante la formación de un aducto con los radicales OH , que da lugar un radical fenoxilo^{80,81} o dihidroxiciclohexadienilo.⁹² El radical fenoxilo puede seguir reaccionando con más radicales OH , en el primer caso, mientras que el radical dihidroxiciclohexadienilo puede evolucionar formando catecol, hidroquinona, benzoquinona, hidroxihidroquinona u otros sustratos (poli)hidroxilados.¹¹¹ En el caso del catecol, se genera un catión-radical adsorbido, probablemente una *o*-benzosemiquinona, que inicia el proceso de polimerización oxidativa formando un polímero tipo ácido húmico (policatecol). El polímero resultante también permanece adsorbido en la superficie, como fue confirmado mediante espectroscopía de resonancia Raman (RRS).⁸⁴ En la degradación del catecol o del fenol, la existencia de intermedios adsorbidos puede alterar el mecanismo de fotooxidación,⁸⁹ ya que estos compuestos pueden competir con los reactivos por los sitios activos de la superficie del semiconductor y los huecos fotogenerados atrapados en superficie.⁹¹ Los intermedios pueden reducir la velocidad de degradación del sustrato porque, o bien bloquean los sitios activos (fuerte adsorción), o se comportan como centros de recombinación.^{92,104, 112} En general, los cationes-radicales fotogenerados sobre la superficie del catalizador pueden recombinar con los electrones de la banda de conducción (reacción parásita).⁹²

Por otra parte, las medidas (foto)electroquímicas empleando electrodos polarizados han aportado información complementaria a la que proviene de los estudios clásicos de fotocatalisis. Los estudios publicados se han centrado en el mecanismo de oxidación electroquímica del fenol sobre electrodos metálicos y de óxidos metálicos,¹¹³⁻¹¹⁵ y la fotoelectroquímica de su oxidación sobre diferentes fotocatalizadores.^{6,116-121}

Por el contrario, no se han publicado muchos estudios fotoelectrocatalíticos con catecol.¹¹⁹ Panic y col.¹¹⁴ estudiaron el mecanismo de oxidación del fenol empleando ánodos de RuO₂-TiO₂/Ti y propusieron que la primera etapa del mecanismo de electrooxidación era la formación de radicales fenoxilo.^{6,113-115,117} Estos radicales permanecen adsorbidos en la superficie¹¹³ y pueden seguir reaccionando.¹¹⁵ Se ha admitido que la polimerización del fenoxilo (dando polioxifenileno) es la segunda etapa de reacción.¹¹⁴ La inhibición de la primera etapa de reacción es debida al cubrimiento continuo de los sitios activos en la superficie del óxido por la película polimérica, generada por polimerización radicalaria. Este polímero aparece como un depósito alquitranado,¹¹³ inhibiendo la actividad electrocatalítica de los electrodos (“fouling”), pero sin llegar a pasivarlos completamente.¹¹⁴

5.3.1. Fotooxidación del fenol.

Inicialmente, se realizaron medidas espectroscópicas de ATR-IR para examinar la interacción del fenol con la superficie de la película de óxido de titanio (anatasa o P25). Para estos experimentos, usamos una muestra de P25 como catalizador de fase mixta (anatasa:rutilo 4:1) en vez de PI-KEM, porque este último no se adhería bien al prisma de ZnSe usado para las medidas ATR. En la Figura 5.15, se muestran los espectros ATR-IR para una disolución de fenol 4 mM en presencia y ausencia de una película delgada de anatasa.

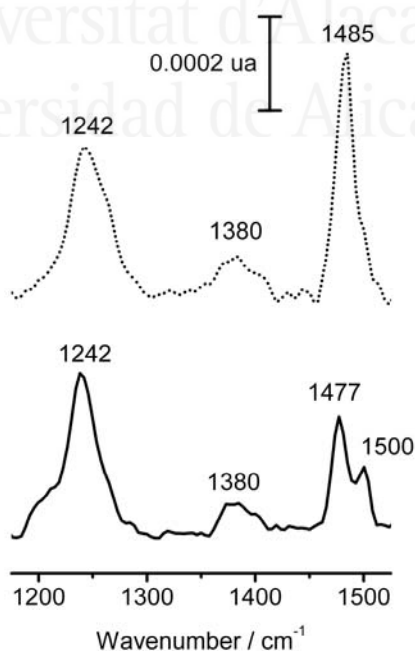


Figura 5.15 Espectros ATR-IR para una disolución de fenol 4 mM con (línea punteada) y sin (línea continua) una película delgada nanoporosa de anatasa. Los espectros fueron promediados sobre 100 adquisiciones seguidas. Disolución: NaClO₄ 0.5 M, tamponada a pH = 3.5. Espesor promedio de la película delgada: 3 μm.

Las bandas a 1242 cm^{-1} , adscritas a la combinación de las tensiones C–O y C–C, y 1380 cm^{-1} , asociada con la flexión en el plano del grupo C–O–H, aparecen independientemente de la presencia de la capa de óxido de titanio. Las bandas a 1477 y 1500 cm^{-1} que aparecen en el espectro asociado con el fenol en disolución ácida (en forma protonada) se asocian con las tensiones C–C del anillo aromático; esta última también es considerada como una banda de combinación con la flexión C–H.^{108,122,123} En presencia de las partículas, se observan diferencias pequeñas pero significativas. Por una parte, aparece un hombro entorno a 1270 cm^{-1} , que sugiere la existencia de fenolato adsorbido. Del mismo modo, la aparición de una banda intensa a 1485 cm^{-1} puede añadir más crédito a la presencia de tal forma adsorbida. Debe mencionarse que los estudios de adsorción previos desde fase gas han confirmado que la adsorción de la forma aniónica es la predominante. Wu y col.¹⁰⁹ mostraron que, tras la adsorción, la tensión OH desaparecía, apuntando a una adsorción tipo fenolato. Medidas recientes de Cropek y col.¹¹⁰ confirmaron tal adsorción. En disolución no se han hecho demasiados estudios sobre la adsorción de fenol sobre TiO_2 .^{107,108} Palmisano y col.¹⁰⁷ concluyeron que las muestras de óxido de titanio mojadas adsorbían fenol tanto disociado como sin disociar, lo que es compatible con nuestras observaciones. Además de la adsorción de fenolato, en disolución, la adsorción molecular también podría ocurrir como resultado de una interacción débil del óxido de titanio y el fenol, probablemente a través de un enlace de hidrógeno o de la nube π -electrónica del anillo aromático. Kim y Choi han sugerido que el fenolato adsorbido en muestras de TiO_2 mojadas permite la absorción de luz visible a través de transferencia de carga mediante un complejo metal-ligando.¹²⁴ En cualquier caso, la adsorción es débil, como se deduce de la intensidad similar de las bandas en los espectros IR de la Fig. 5.15, independientemente de la presencia de la película del TiO_2 .

En la Figura 5.16a, se muestran los espectros ATR-IR para el fenol en diferentes concentraciones y en presencia de una película delgada de P25. En la Fig. 5.16b comparamos la intensidad integrada de la banda a 1242 cm^{-1} y para diferentes concentraciones de fenol, tanto en presencia como en ausencia de la película de P25: no existe una diferencia significativa en todo el rango de concentraciones estudiado. Como se anticipó en el caso de la anatasa, el fenol no muestra una fuerte interacción con la superficie de P25.^{92,106} De hecho, la adsorción parece que sea más débil sobre P25 que sobre anatasa, como se ha deducido de la ausencia de la banda intensa a 1485 cm^{-1} , observada en el caso de la anatasa.

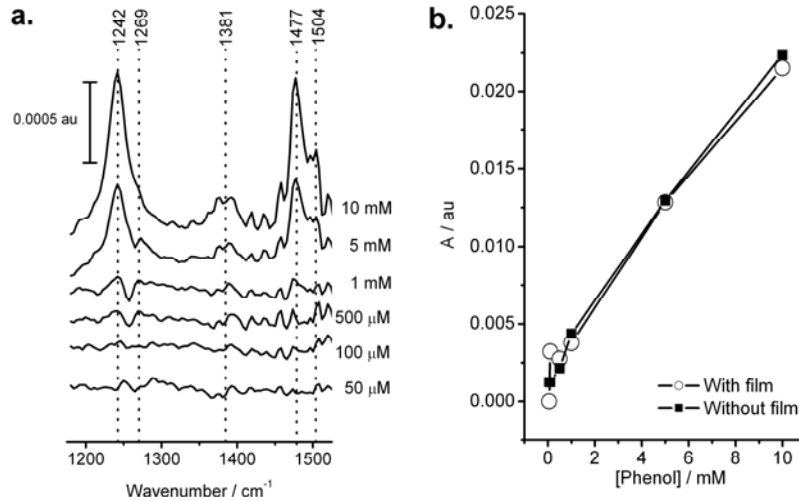


Figura 5.16 (a) Espectros ATR-IR para una disolución de fenol a diferentes concentraciones y en contacto con una película delgada nanoporosa de P25. (b) Intensidad integrada de la banda del fenol a 1242 cm^{-1} frente a la concentración de fenol, con (círculos blancos) y sin (cuadrados negros) la película delgada de P25. En todos los casos, los espectros fueron promediados sobre 50 tomas repetidas. Disolución: NaClO_4 0.1 M, tamponada a pH 3.5. Espesor promedio de la capa delgada: $5\text{ }\mu\text{m}$.

Se realizaron tanto transitorios de fotocorriente como medidas voltamétricas para estudiar el proceso de fotooxidación del fenol. En la Figura 5.17, se muestran los perfiles voltamétricos para los electrodos de anatasa y PI-KEM tanto en presencia como en ausencia de fenol, en oscuridad y bajo iluminación EE.

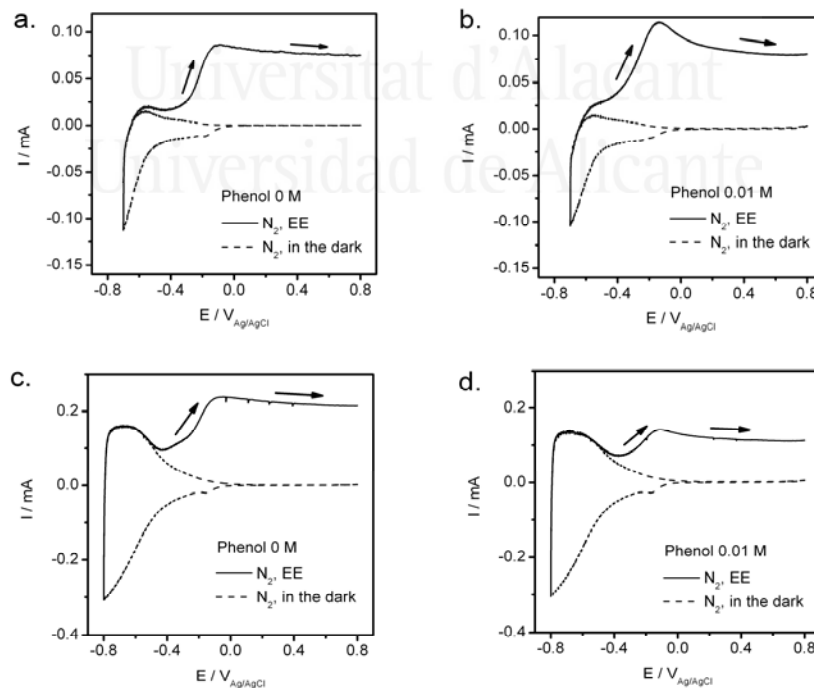


Figura 5.17 Voltametría en oscuridad (línea punteada) y bajo iluminación EE (línea continua) de un electrodo nanoporoso de anatasa (a, b) y PI-KEM (c, d), en ausencia (a, c) y presencia (b, d) de una disolución de fenol 0.01 M. Velocidad de barrido: 20 mV/s . Área expuesta del electrodo: 1.5 cm^2 . Electrolito: disolución NaClO_4 0.1 M, purgada con N_2 y tamponada a pH 3.5. Potencia de luz (blanca) incidente: $0.28\text{-}0.33\text{ W}$.

En el caso de la anatasa (Figs. 5.17a, b), la adición del fenol no varía significativamente la magnitud de la fotocorriente para potenciales positivos (en la región de la meseta, a $E > +0.4$ V donde satura la fotocorriente), pero para PI-KEM (Figs. 5.17c, d) existe una reducción de la fotocorriente entorno al 50%, en la región de la meseta. Además, el perfil voltamétrico cambia en el caso de la anatasa, mostrando un pico a -0.14 V. Este pico se podría atribuir a las limitaciones en el transporte por difusión del sustrato (fenol), o a la generación de especies que podrían o bien recombinar con los electrones, o bloquear los sitios superficiales fotoactivos. No se observó un desplazamiento significativo en el potencial de inicio de la fotocorriente (-0.65 V para anatasa y -0.55 V para PI-KEM) tras la adición del fenol. Este resultado indica que la presencia del fenol no cambia significativamente la velocidad de recombinación en el electrodo, en contraste con la fotooxidación de sustancias orgánicas que se oxidan con facilidad, como el metanol o el ácido fórmico. En tales casos, se observa comúnmente un desplazamiento del potencial de inicio de la fotocorriente hacia valores más negativos.^{97,98}

En la Figura 5.18, presentamos los transitorios de fotocorriente para cuatro concentraciones diferentes de fenol y dos valores de potencial diferentes (-0.2 y 0.6 V) para un electrodo de anatasa.

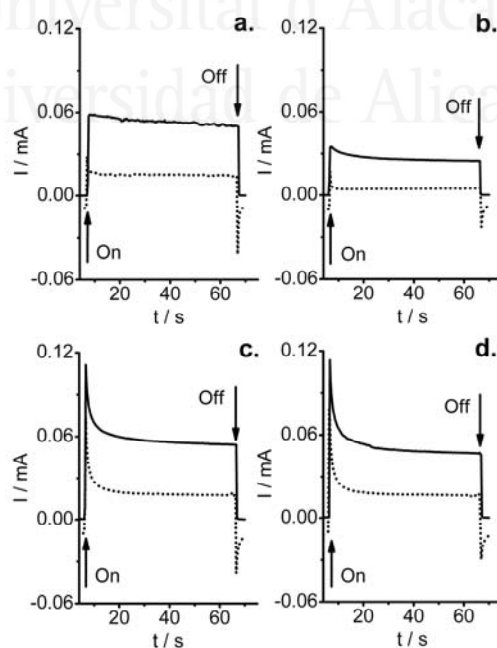


Figura 5.18 Transitorios de fotocorriente obtenidos para un electrodo de anatasa bajo iluminación EE, a un potencial constante de $+0.6$ V (línea continua) y -0.2 V (línea punteada), y en contacto con una disolución de fenol (a) 0 M, (b) 0.01 mM, (c) 4.25 mM y (d) 10.25 mM. Otras condiciones experimentales como en la Figura 5.17.

El primer potencial se corresponde con el inicio de la onda de fotooxidación, mientras que el segundo se corresponde con la meseta de la fotocorriente. Estos valores de potencial conducen a diferentes fuerzas impulsoras para la difusión de los electrones a través del sustrato, que es máxima a 0.6 V. Dado que el transporte de electrones es ralentizado por la aplicación de un potencial menos positivo, la recombinación es incrementada y disminuye la fotocorriente. Se observa un descenso en la fotocorriente para concentraciones muy pequeñas de fenol (comparar Figs. 5.18a y 5.18b) y para ambos potenciales, pero aumenta para concentraciones superiores (Figs. 5.18c y 5.18d), alcanzando un valor cercano a la fotocorriente inicial sin fenol (Fig. 5.18a).

La formación de un pico inicial apunta a la aparición de un fenómeno de inactivación superficial ("fouling"), un aumento en la recombinación a medida que procede la fotooxidación de fenol, o ambos. Es significativo que, a medida que aumenta la concentración de fenol, también lo hace la magnitud del pico al principio del transitorio para ambos potenciales. Se observó la aparición de coloración marrón en la zona del electrodo donde se focalizó la luz en experimentos con concentraciones elevadas de fenol, lo que puede ser atribuido a la formación de un polímero.^{79,82} Además, repitiendo el transitorio tras unos minutos en oscuridad, se produjo de nuevo la aparición del pico inicial. Esto apunta a la mayor importancia del aumento en la concentración del intermedio que actúa como centro de recombinación. La prevalencia de la desactivación superficial debería conducir a una menor fotocorriente sin la aparición del pico. Un segundo pico negativo (correspondiente a un proceso de reducción) aparece cuando la iluminación es interrumpida en experimentos realizados a -0.2 V, y puede ser asignado con un decaimiento (reducción) de los intermedios (incluyendo los huecos atrapados en superficie) o los productos de reacción fotogenerados durante la fotooxidación del agua, ya que aparece claramente en ausencia de fenol. La acumulación de intermedios puede ser favorecida por el atrapamiento relativamente rápido de los huecos y un proceso de fotooxidación del agua relativamente lento. A este respecto, se ha reportado que el proceso global de fotooxidación del agua a oxígeno sobre TiO_2 requiere 4 huecos y ocurre en una escala de tiempo del segundo, mientras que el atrapamiento de un hueco en la superficie del TiO_2 procede en unos pocos nanosegundos.¹²⁵

En la Figura 5.19 mostramos los transitorios de fotocorriente obtenidos bajo condiciones similares a las de la Figura 5.18, pero para un electrodo de PI-KEM.

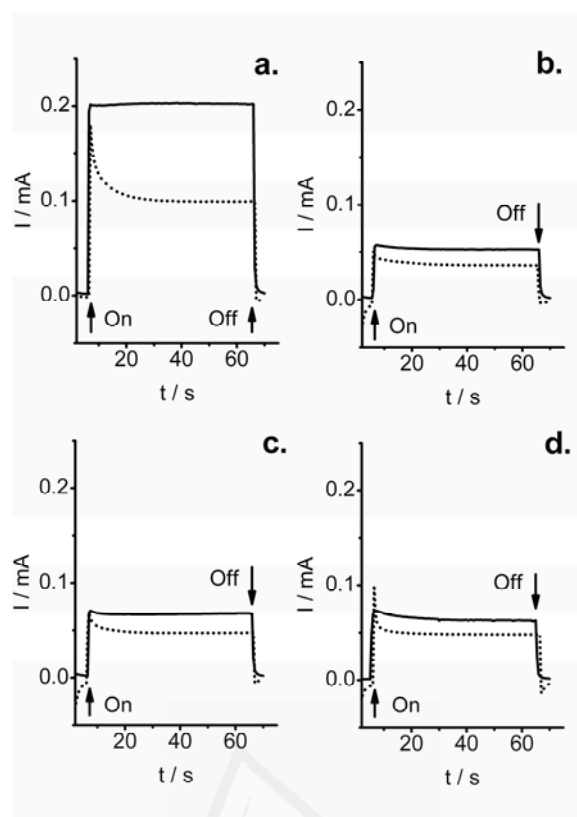


Figura 5.19 Transitorios de fotocorriente obtenidos para un electrodo de PI-KEM bajo iluminación EE, a un potencial constante de +0.6 V (línea continua) y -0.2 V (línea punteada), y en contacto con una disolución de fenol (a) 0 M, (b) 0.05 mM, (c) 1.25 mM y (d) 10.25 mM. Otras condiciones experimentales como en la Figura 5.17.

Como en el caso de la anatasa, la adición de fenol a bajas concentraciones (Fig. 5.19b) reduce drásticamente la fotocorriente para ambos potenciales. Aumentando la concentración de fenol, los cambios observados en la fotocorriente son menos definidos que en el caso de la anatasa, aunque se observan las mismas tendencias (Figs. 5.19c y 5.19d). Es destacable que, incluso para concentraciones de fenol elevadas, no se observa ningún pico bajo iluminación, lo que apunta a una menor acumulación de intermedios (que actúen como centros de recombinación). Del mismo modo, el pico catódico está ausente en este caso, lo que apunta al hecho de que la fotooxidación del agua procede con más eficiencia sobre PI-KEM que sobre anatasa. Esto está de acuerdo con las mayores fotocorrientes registradas en ausencia de orgánicos para los electrodos de PI-KEM.

En la Figura 5.20, los valores de fotocorriente estacionaria obtenidos tras 1 min de iluminación de un electrodo de anatasa, tanto a -0.2 V como a +0.6 V, se muestran en función de la concentración de fenol.

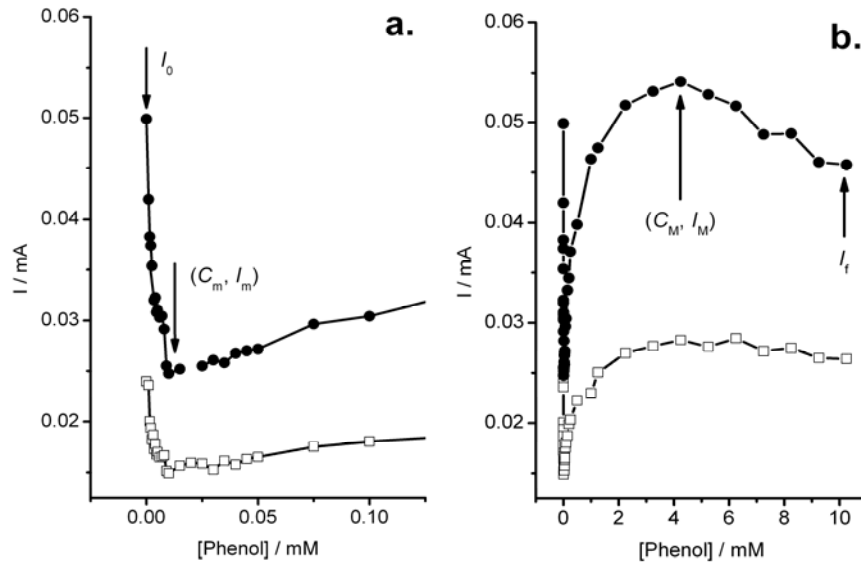


Figura 5.20 Curva de fotocorriente frente a concentración de fenol, obtenida tras 1 min de iluminación EE de un electrodo de anatasa a un potencial constante de +0.6 V (círculos negros) y -0.2 V (cuadrados blancos). (a) y (b) se corresponden con diferentes rangos de concentraciones. I_0 es la fotocorriente inicial antes de la adición de los compuestos orgánicos; I_m es la fotocorriente en el mínimo; I_M es la fotocorriente en el máximo; I_f es la fotocorriente final para concentraciones elevadas del orgánico (10 mM); C_m y C_M son las concentraciones en el mínimo y en el máximo, respectivamente.

Se pueden distinguir tres rangos de concentración para ambos potenciales. Para concentraciones de fenol en el rango μM , el valor de fotocorriente disminuye rápidamente con la concentración, alcanzando un valor mínimo a 10 μM , que se corresponde con la mitad de su valor inicial (Fig. 5.20a). Dado que la fotocorriente en este rango de bajas concentraciones de fenol debe atribuirse a la fotooxidación del agua, este descenso puede interpretarse como el bloqueo, por adsorción de fenol, de sitios superficiales activos para la fotooxidación del agua. Este bajo recubrimiento superficial de fenol afecta significativamente a la fotooxidación del agua, que parece estar en consonancia con el papel que Nakato y col.¹²⁶ atribuyeron a los defectos superficiales en la evolución de oxígeno fotogenerado. Es destacable que la densidad superficial de tales sitios debe ser baja, ya que una importante fracción parece estar bloqueada con fenol aunque en estas condiciones no se pudo detectar por IR como adsorbato. De 0.01 mM a 4.25 mM, una vez estos sitios están bloqueados, existe un progresivo aumento en la fotocorriente hasta que se alcanza un valor máximo a 4.25 mM. Este aumento debe estar enlazado con la fotooxidación del fenol. De 4.25 mM a 10.25 mM, la fotocorriente empieza a decrecer de nuevo hasta que alcanza un 85% del valor en el máximo. Como se ha indicado antes, esta disminución puede ser adscrita al radical fenólico generado bajo oxidación que podría actuar como un centro de recombinación, polimerizar con más moléculas de fenol, o ambos.¹¹⁵ El polímero

fotogenerado se adsorbería fuertemente, bloqueando (envenenando) sitios superficiales activos del óxido de titanio, lo que conduciría a una caída en la fotocorriente. La presencia de tal concentración óptima apunta al hecho de que las velocidades de degradación no sigan un mecanismo simple tipo Langmuir-Hinshelwood.

Minero y col. propusieron, en base a un modelo cinético, que la aparición del máximo en las curvas rendimiento cuántico frente a concentración se debía a la reacción de un radical orgánico fotogenerado con electrones, regenerando la molécula de reactivo y, por tanto, reduciendo la velocidad de oxidación fotocatalítica.^{127,128} De manera similar, Cunningham y col.¹²⁹ estudiaron la degradación de clorofenoles y mostraron que aparecía un máximo en la curva velocidad de descomposición frente a concentración. Propusieron que la velocidad puede ser inhibida por un descenso en el número de grupos OH superficiales, limitaciones por transporte de masa o un aumento en la recombinación hueco-electrón. A este respecto, si representamos el valor inicial de fotocorriente a 0.6 V (no se muestra), se observa que aumentando la concentración de fenol, la fotocorriente sigue una tendencia similar a la Figura 5.20, pero no aparece un máximo en el rango de concentraciones elevadas, indicando que todavía no se ha generado suficiente polímero o intermedio de reacción.

Para comparar, repetimos las medidas con un electrodo con fases mixtas. En la Figura 5.21 mostramos los valores de fotocorriente estacionaria para un electrodo de PI-KEM en función de la concentración de fenol.

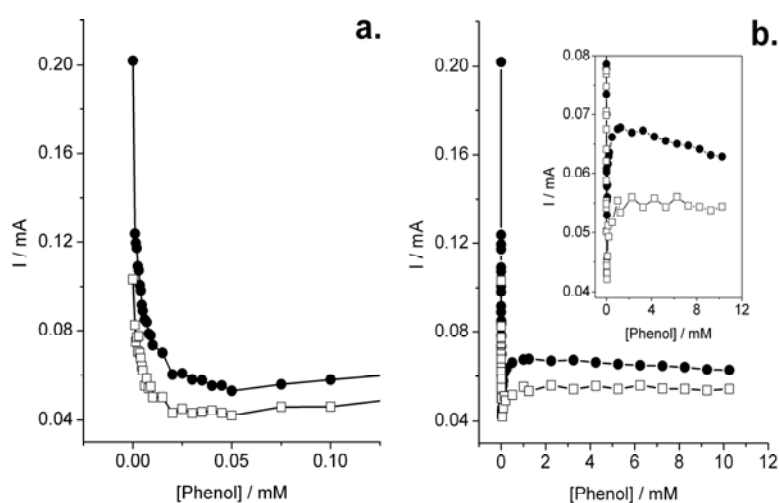


Figura 5.21 Curva de fotocorriente frente concentración de fenol, obtenida tras 1 min de iluminación EE de un electrodo de PI-KEM, a un potencial constante de +0.6 V (círculos negros) y -0.2 V (cuadrados blancos). (a) y (b) se corresponden con diferentes rangos de ordenadas y abscisas.

Como en el caso de la anatasa, se pueden distinguir tres rangos de concentración: de 0 M a 0.05 mM (Fig. 5.21a, región de decaimiento inicial), de 0.05 mM a 1.25 mM (rango de aumento de la fotocorriente), y de 1.25 mM a 10.25 mM (segunda región de descenso de la fotocorriente). Es destacable que pasado el máximo el descenso en la fotocorriente no es tan significativo como en el caso de la anatasa; este comportamiento está en consonancia con el observado en los transitorios de fotocorriente (Figs. 5.18 y 5.19), que muestra una bajada significativa en la fotocorriente con el tiempo sólo para los electrodos de anatasa. También se realizaron experimentos con electrodos de P25 (no se muestran), observándose las mismas tendencias. Sin embargo, los excluimos de la comparación, dado que el área superficial BET para P25 ($51 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) difiere significativamente de los valores correspondientes a la anatasa ($30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y PI-KEM ($27 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).¹³⁰

5.3.2. Fotooxidación del catecol.

En la Figura 5.22a, se muestran los espectros ATR-IR para una disolución de concentración creciente de catecol en contacto con una película de P25. Una serie similar para una película delgada nanoporosa de anatasa se puede encontrar en la referencia 84.

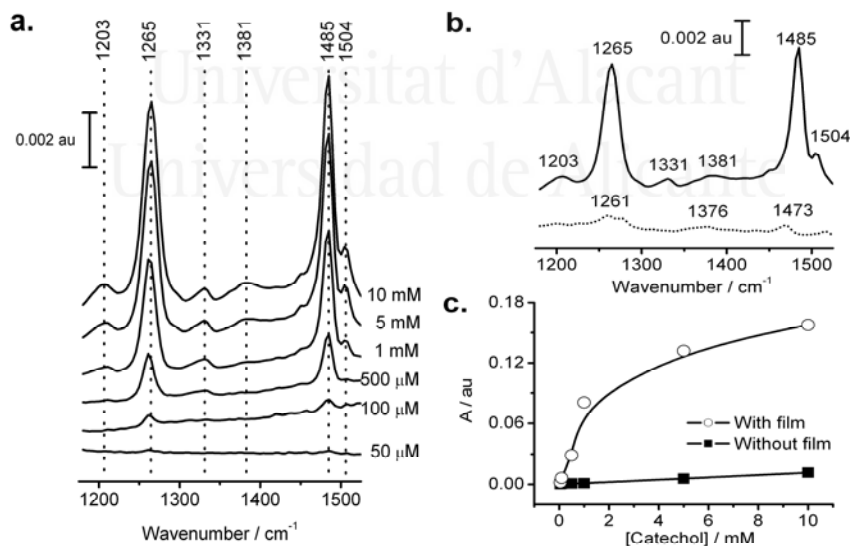


Figura 5.22 (a) Espectros ATR-IR para una disolución de catecol a diferentes concentraciones en contacto con una película delgada y nanoporosa de P25. (b) Espectros ATR-IR para una disolución de catecol 10 mM con (línea continua) y sin (línea punteada) una película delgada de P25. (c) Intensidad integrada de la banda de catecol a 1265 cm^{-1} frente a la concentración de catecol, con (círculos blancos) y sin (cuadrados negros) una película delgada de P25. Otras condiciones experimentales como en la Figura 5.17.

Aparecen diferentes bandas, siendo las más prominentes las localizadas a 1265 cm^{-1} y 1485 cm^{-1} , que se corresponden con el modo de tensión C–O y la tensión C–C del anillo aromático, respectivamente. A 1331 cm^{-1} aparece una banda de combinación de los modos de tensión C–O y C–C; finalmente, a 1504 cm^{-1} existe otra banda de combinación de la tensión C–C y la flexión C–H. Las bandas a 1203 , 1381 y 1504 cm^{-1} se adscriben con el catecol adsorbido molecularmente, mientras que la banda a 1485 cm^{-1} es característica del catecolato en una configuración tipo quelato.⁸⁴ Como en el caso de las muestras de anatasa, ambas especies parecen estar presentes sobre P25. En la Figura 5.22b se muestran las diferencias entre los espectros de catecol 10 mM en presencia y ausencia de la película de P25. En la Figura 5.22c se recoge la absorbancia integrada de la banda a 1265 cm^{-1} frente a la concentración de catecol, tanto en presencia como en ausencia de la película de P25. Para todas las concentraciones, la intensidad de la señal es significativamente mayor en presencia de la película que en su ausencia, indicando que la adsorción de catecol es específica sobre la superficie de óxido de titanio. Este comportamiento es marcadamente distinto al del fenol (Fig. 5.16).

En la Figura 5.23, se muestran los voltagramas de un electrodo de PI-KEM en contacto con una disolución de fenol o catecol. La fotocorriente es menor en el caso del catecol, lo que sugiere que la adsorción más fuerte del catecol conduce a un envenenamiento superficial más acelerado (“fouling”).

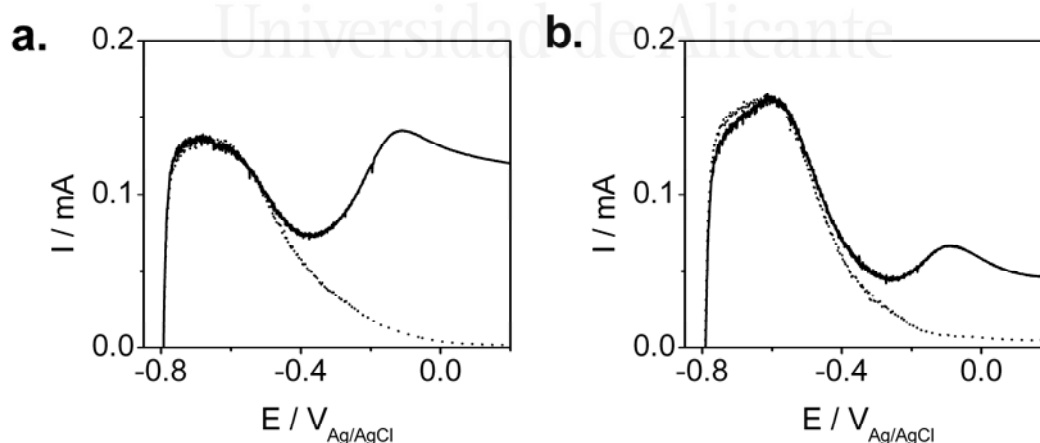


Figura 5.23 Voltametría en oscuridad (línea punteada) y bajo iluminación EE (línea continua) de un electrodo de PI-KEM en contacto con una disolución 0.01 M de (a) fenol y (b) catecol. Otras condiciones experimentales como en la Figura 5.17.

En la Figura 5.24, se recogen todos los valores de fotocorriente estacionaria para diferentes concentraciones de catecol añadidas. Se observa el mismo comportamiento general reportado para el fenol tanto en muestras de PI-KEM como de anatasa.

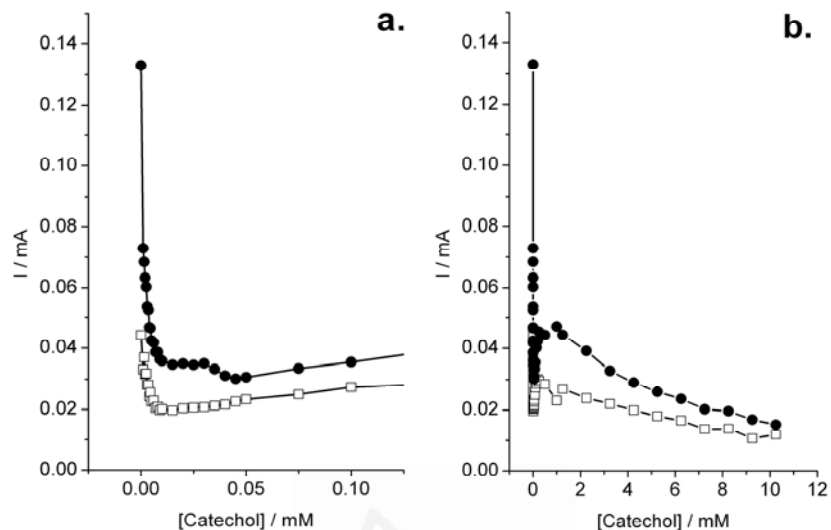


Figura 5.24 Curva de fotocorriente frente a concentración de catecol, obtenida tras 1 min de iluminación EE de un electrodo de PI-KEM, a un potencial de +0.6 V (círculos negros) y -0.2 V (cuadrados blancos). (a) y (b) se corresponden con diferentes rangos de concentraciones. Otras condiciones experimentales como en la Figura 5.17.

5.3.3. Comparativa general.

Comparemos, ahora, los diferentes resultados obtenidos para las curvas fotocorriente-concentración (Figs. 5.20, 5.21 y 5.24). Con este propósito, definimos algunos parámetros experimentales: I_0 , como la fotocorriente inicial antes de la adición de los compuestos orgánicos y que únicamente corresponde a la fotooxidación del agua; I_m , como la fotocorriente en el mínimo; I_M , como la fotocorriente en el máximo; I_f , como la fotocorriente final para concentraciones elevadas del orgánico (10 mM); finalmente, C_m y C_M se definen como la concentración del orgánico en el mínimo y el máximo, respectivamente (ver Fig. 5.20). En la Tabla 5.1 se resumen todos los parámetros obtenidos de las Figs. 5.20, 5.21 y 5.24 (a +0.60 V frente Ag/AgCl).

Reactivo, catalizador	C_m / mM	C_M / mM	I_m / I_0	I_f / I_M
Fenol, anatasa	0.01	4.3	0.50	0.85
Fenol, PI-KEM	0.05	1.3	0.25	0.93
Catecol, PI-KEM	0.01 – 0.04	1.0	0.22	0.63

Tabla 5.1 Relaciones de fotocorriente y valores de concentraciones significativas obtenidas de las Figs. 5.20, 5.21 y 5.24. Ver el significado de las diferentes cantidades en el pie de la Figura 5.20. La relación (I_m/I_0) tiene que ver con el grado de inhibición de la reacción de fotooxidación del agua. La relación (I_f/I_M) informa sobre el grado de auto-inhibición de la oxidación orgánica fotocatalizada.

Algunas observaciones son destacables. Comparemos, en primer lugar, la misma sustancia orgánica (fenol) con diferentes fotocatalizadores. El valor de concentración correspondiente al mínimo en la fotocorriente (C_m) es menor en el caso de la anatasa. De acuerdo con esto, la relación I_f/I_M también es mayor para la anatasa que para PI-KEM. Una concentración superficial superior favorecería tanto la recombinación a través de los intermedios adsorbidos como el envenenamiento superficial (“fouling”) por condensación del producto. Estos datos parecen reflejar el mayor grado de interacción del fenol en la muestra de anatasa, como se deduce de las medidas de infrarrojo. Comparemos, ahora, diferentes compuestos (fenol y catecol) con el mismo catalizador (PI-KEM). Los datos apuntan al hecho que el catecol se adsorbe más fuertemente que el fenol. De nuevo, los valores de C_m y I_f/I_M son menores que en el caso del catecol. Es destacable que la relación I_m/I_0 es similar en ambos casos, aunque ligeramente menor para el catecol que para el fenol. Esto sugiere que ambas especies se adsorben preferentemente sobre sitios superficiales activos para la fotooxidación del agua.

5.4. Conclusiones.

En la primera parte del capítulo, se ha estudiado la fotooxidación del ácido fórmico (en competición con la del agua) sobre electrodos nanocristalinos de WO_3 . El comportamiento fotoelectroquímico de tales electrodos en disoluciones acuosas de ácido perclórico se caracteriza por un bajo grado de recombinación. La adición de ácido fórmico al electrolito acuoso genera, por una parte, un doblamiento de la fotocorriente, y por otro, un desplazamiento en el *onset* de fotocorriente hacia potenciales menos positivos. Se ha adaptado y aplicado un modelo cinético, que permite distinguir entre la transferencia interfacial de huecos directa e indirecta en la

interfase TiO_2 -electrolito. Se ha comprobado que el ácido fórmico se oxida principalmente mediante un mecanismo de transferencia de hueco directa e inelástica, lo que implica una fuerte interacción electrónica (adsorción específica) con la superficie del WO_3 . Los experimentos de ATR-IR han revelado que el ácido fórmico realmente se adsorbe sobre los electrodos de WO_3 nanocristalino como una molécula neutra.

En la segunda parte del capítulo, se ha estudiado el efecto del fenol y del catecol sobre el comportamiento fotoelectroquímico de electrodos nanoporosos de anatasa y de fase mixta (anatasa/rutilo). Variando la concentración de los compuestos orgánicos, se ha observado que la adición de pequeñas cantidades de ambos compuestos (del orden de 10^{-5} M) conduce a una bajada súbita en la fotocorriente estacionaria. Esto puede ser tomado como una prueba de que ciertos defectos superficiales pueden atrapar los huecos en superficie, que finalmente podrán evolucionar hacia oxígeno molecular. El máximo en la curva fotocorriente frente concentración está definido para la fotooxidación de fenol y de catecol. Se ha propuesto que la razón de este comportamiento experimental es la formación de un intermedio activo que puede actuar como centro de recombinación. Aunque algunos transitorios de fotocorriente parecen apoyar esta idea, una inspección visual de los electrodos tras realizar los experimentos indica que también el envenenamiento superficial ("fouling") debe contribuir a la desactivación para valores de concentración de fenol y catecol elevados.

En el contexto de los capítulos anteriores, se ha demostrado que las medidas de fotocorriente son útiles para elucidar, al menos parcialmente, algunos aspectos del mecanismo de fotooxidación de ciertos compuestos orgánicos. Mediante la aplicación del mecanismo presentado en el Capítulo 2, se ha estudiado la fotooxidación completa del ácido fórmico sobre óxido de wolframio. Del mismo modo, se ha comprobado que la combinación de las técnicas electroquímicas y espectroscópicas es útil para el estudio de la interfase electrodo-disolución y las reacciones que en ésta ocurren.

5.5. Referencias

- 1 Z. Ding, G. Q. Lu, P. F. Greenfield, *J. Colloid Interf. Sci.*, **2000**, 232, 1.
- 2 W. Choi, A. Termin, M. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 13669.
- 3 K. Vinodgopal, S. Hotchandani, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 9040.
- 4 D. A. Tryck, A. Fujishima, K. Honda, *Electrochim. Acta*, **2005**, 50, 4498.
- 5 K. Vinodgopal, U. Stafford, K. A. Gray, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 6797.
- 6 Z. Liu, X. Zhang, S. Nishimoto, M. Jin, D. A. Tryck, T. Murakami, A. Fujishima, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 253.
- 7 H. G. Oliveira, D. C. Nery, C. Longo, *App. Catal. B* **2010**, 93, 205.
- 8 T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, A. Rodes, R. Gómez, *Catal. Today*, **2007**, 129, 86.
- 9 D. Monllor-Satoca, L. Borja, A. Rodes, R. Gómez, P. Salvador, *ChemPhysChem* **2006**, 7, 2540-2551.
- 10 C.G. Granqvist, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **2000**, 60, 201-262.
- 11 G. Hodes, D. Cahen, J. Manassen, *Nature (London, United Kingdom)* **1976**, 260, 312-313.
- 12 K.L. Hardee, A.J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **1977**, 124, 215-224.
- 13 W. Gissler, R. Memming, *J. Electrochem. Soc.* **1977**, 124, 1710-1714.
- 14 W.A. Gerrard, *J. Electroanal. Chem.* **1978**, 86, 421-424.
- 15 F. Di Quarto, G. Russo, C. Sunseri, A. Di Paola, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1982**, 78, 3433-3445.
- 16 M. Spichiger-Ulmann, J. Augustynski, *J. Appl. Phys.* **1983**, 54, 6061-6064.
- 17 F. Di Quarto, A. Di Paola, S. Piazza, C. Sunseri, *Solar Energy Mater.* **1985**, 11, 419-433.
- 18 J. Desilvestro, M. Grätzel, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, 238, 129-150.
- 19 M.A. Butler, R.D. Nasby, R.K. Quinn, *Solid. State Commun.* **1976**, 19, 1011-1014.
- 20 M.A. Butler, *J. Appl. Phys.* **1977**, 48, 1914-1920.
- 21 T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.* **1982**, 122, 133-145.
- 22 W. Erbs, J. Desilvestro, E. Borgarello, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 4001-4006.
- 23 J. Desilvestro, M. Neumann-Spallart, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 3684-3689.
- 24 J.K. Leland, A.J. Bard, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 5038-5041.
- 25 I. Bedja, S. Hotchandani, P.V. Kamat, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 11064-11070.
- 26 L. Su, J. Fang, Z. Lu, *Mater. Chem. Phys.* **1997**, 51, 85-87.
- 27 M. Ulmann, C. Santato, J. Augustynski, V. Shklover, in *Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage IV, Proceedings - Electrochemical Society*, **1997**, 97-13, 328-339.
- 28 C. Santato, M. Odziemkovski, M. Ulmann, J. Augustynski, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 10639-10649.
- 29 C. Santato, M. Ulmann, J. Augustynski, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 511-514.
- 30 H. Wang, T. Lindgren, J. He, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 5686-5696.
- 31 C. Santato, M. Ulmann, J. Augustynski, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 936-940.
- 32 R. Solarska, C. Santato, C. Jorand-Sartoretti, M. Ulmann, J. Augustynski, *J. Appl. Electrochem.* **2005**, 35, 715-721.
- 33 H. Tada, A. Kokubu, M. Iwasaki, S. Ito, *Langmuir* **2004**, 20, 4665-4670.
- 34 R. Solarska, B.D. Alexander, J. Augustynski, *C. R. Chimie* **2006**, 9, 301-306.
- 35 T. Pauporté, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 149, C539-C545.
- 36 S.H. Baeck, T. Jaramillo, G.D. Stucky, E.W. McFarland, *Nano Lett.* **2002**, 2, 831-834.
- 37 S.-H. Baeck, K.-S. Choi, T.F. Jaramillo, G.D. Stucky, E.W. McFarland, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1269-1273.
- 38 L. Su, L. Zhang, J. Fang, M. Xu, Z. Lu, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **1999**, 58, 133-140.
- 39 J. Luo, M. Hepel, *Electrochim. Acta* **2001**, 46, 2913-2922.
- 40 M. Hepel, J. Luo, *Electrochim. Acta* **2001**, 47, 729-740.
- 41 J. Luo, J. Yartym, M. Hepel, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **2002**, 5, 315-321.
- 42 M. Hepel, S. Hazelton, S. *Electrochim. Acta* **2005**, 50, 5278-5291.
- 43 N.S. Gaikwad, G. Waldner, A. Brüger, A. Belaidi, S.M. Chaqour, M. Neumann-Spallart, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152, G411-G416.
- 44 S. Somasundaram, N. Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, N.R. de Tacconi, *J. Electroanal. Chem.* **2005**, 577, 167-177.
- 45 J. Georgieva, S. Armyanov, E. Valova, Ts. Tsacheva, I. Poullos, S. Sotiropoulos, *J. Electroanal. Chem.* **2005**, 585, 35-43.

- 46 J. Georgieva, S. Armyanov, E. Valova, I. Poullos, S. Sotiropoulos, *Electrochem. Comm.*, **2007**, *9*, 365.
- 47 J. Georgieva, S. Armyanov, E. Valova, N. Philippolis, I. Poullos, S. Sotiropoulos, *J. Adv. Oxid. Tech.*, **2008**, *11*, 300.
- 48 Y. Takahashi, T. Tatsuma, *Electrochem. Comm.*, **2008**, *10*, 1404.
- 49 Y. Murakami, P. Chatchai, Y. Nosaka, *Electrochemistry*, **2009**, *77*, 44.
- 50 B. Marsden, B. Cole, E. L. Millar, *Sol. Ener. Mat. Sol. Cells*, **2007**, *91*, 1954.
- 51 J. Su, M. Li, L. Guo, *J. Xi'an Jiaotong University*, **2008**, *42*, 617.
- 52 W. Li, W-H. Leng, Z-J. Niu, X. Li, H. Fei, J-O. Zhang, C-N. Cao, *Acta Physico-Chimica Sinica*, **2009**, *25*, 2427.
- 53 T. Lana-Villarreal, R. Gómez, M. Neumann-Spallart, N. Alonso-Vante, P. Salvador, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15172-15181.
- 54 T. Lana-Villarreal, R. Gómez, M. González, P. Salvador, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 20278-20290.
- 55 I. Mora-Seró, T. Lana-Villarreal, J. Bisquert, A. Pitarch, R. Gómez, P. Salvador, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3371-3380.
- 56 D. Monllor-Satoca, R. Gómez, M. González-Hidalgo, P. Salvador, *Catal. Today*, **2007**, *129*, 247.
- 57 A.J. McQuillan, *Advanced Mater.* **2001**, *13*, 1034-1038.
- 58 F.P. Rotzinger, J.M. Kesselman-Truttmann, S.J. Hug, V. Shklover, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5004-5017.
- 59 T. Lana-Villarreal, A. Rodes, J.M. Pérez, R. Gómez, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12601.
- 60 M.F. Daniel, B. Desbat, J.C. Lassegues, B. Gerand, M. Figlarz, M. J. *Solid State Chem.* **1987**, *67*, 235-247.
- 61 J. Gabrusenoks, A. Veispals, A. von Czarnowski, K.-H. Meiwes-Broer, *Electrochimica Acta* **2001**, *46*, 2229-2231.
- 62 E. Ozkan, S.H. Lee, C.E. Tracya, J.R. Pitts, S.K. Deb, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2003**, *79*, 439-448.
- 63 A.K. Srivastava, M. Deepa, S. Singh, R. Kishore, S.A. Agnihotry, *Solid State Ionics*, **2005**, *176*, 1161-1168.
- 64 J.-J. Feng, J.-J. Xu, H.-Y. Chen, *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 77-82.
- 65 S.-E. Lindquist, A. Hagfeldt, S. Södergren, H. Lindström, in *Electrochemistry of Nanomaterials* (Ed.: G. Hodes), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, pp. 169-197.
- 66 Y. Magari, H. Ochi, S. Yae, Y. Nakato, in *Solid/Liquid Electrochemical Interfaces* (Eds.: G. Jerkiewicz, M.P. Soriaga, K. Uosaki, A. Wieckowski), ACS Symposium Series; Washington DC, **1996**, p. 297.
- 67 T. Lana-Villarreal, J.M. Pérez, R. Gómez, *C.R. Chimie*, **2006**, *9*, 806-816.
- 68 E. Pelizzetti, C. Minero, *Electrochim. Acta* **1993**, *38*, 47-55.
- 69 P. A. Mandelbaum, A. E. Regazzoni, M. A. Blesa, S. A. Bilmes, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 5505-5511.
- 70 A. Leautic, F. Babonneau, J. Livage, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 4193-4198.
- 71 R. Nakamura, T. Okamura, N. Ohashi, A. Imanishi, Y. Nakato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 12975-12983.
- 72 A. Imanishi, T. Okamura, N. Ohashi, R. Nakamura, Y. Nakato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 11569-11578.
- 73 K.D. Dobson, A.J. McQuillan, *Spectrochim. Acta A* **1999**, *55*, 1395-1405.
- 74 D. Ferri, T. Bürgi, A. Baiker, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 3639-3656.
- 75 A. Glisenti, A. J. *Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 3671-3676.
- 76 A. Tochetto, A. Glisenti, A. *Langmuir* **2000**, *16*, 6173-6182.
- 77 M. Kosmulski, *Langmuir* **1997**, *13*, 6315-6320.
- 78 S.M. Kanan, Z. Lu, J.K. Cox, G. Bernhardt, C.P. Tripp, *Langmuir* **2002**, *18*, 1707-1712.
- 79 S. Cheng, S-J. Tsai, Y-F. Lee, *Catal. Today*, **1995**, *26*, 87.
- 80 S-J. Tsai, S. Cheng, *Catal. Today*, **1997**, *33*, 227.
- 81 A. M. Peiró, J. A. Ayllón, J. Peral, X. Doménech, *App. Catal. B: Environ.*, **2001**, *30*, 359.
- 82 M. Anderson, L. Österlund, S. Ljungström, A. Palmqvist, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 10674.
- 83 R. Alnaizy, A. Akgerman, *Adv. Environ. Res.*, **2000**, *4*, 233.
- 84 T. Lana-Villarreal, A. Rodes, J. M. Pérez, R. Gómez, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 12601.
- 85 M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. Bahnemann, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 69.

- 86 G. Sivalingam, M. H. Priya, G. Madras, *App. Catal. B: Environ.*, **2004**, 51, 67.
- 87 V. Brezová, S. Stasko, *J. Catal.*, **1994**, 147, 156.
- 88 A. Dobosz, A. Sobczykński, *Water. Res.*, **2003**, 37, 1489.
- 89 A. Sobczykński, Ł. Duczmal, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2004**, 82, 213.
- 90 A. Sobczykński, Ł. Duczmal, W. Zmudziński, *J. Molec. Catal. A: Chem.*, **2004**, 213, 225.
- 91 W. Zmudziński, A. Sobczykńska, A. Sobczykński, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2007**, 90, 293.
- 92 C. Minero, G. Mariella, V. Maurino, E. Pelizzetti, *Langmuir*, **2000**, 16, 2632.
- 93 C. Minero, G. Mariella, V. Maurino, D. Vione, E. Pelizzetti, *Langmuir*, **2000**, 16, 8964.
- 94 D. F. Ollis, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 2439.
- 95 D. Monllor-Satoca, R. Gómez, M. González-Hidalgo, P. Salvador, *Catal. Today*, **2007**, 129, 247.
- 96 T. Lana-Villarreal, R. Gómez, M. Neumann-Spallart, N. Alonso-Vante, P. Salvador, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 15172.
- 97 I. Mora-Seró, T. L. Villarreal, J. Bisquert, A. Pitarch, R. Gómez, P. Salvador, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 3371.
- 98 D. Monllor-Satoca, L. Borja, A. Rodes, R. Gómez, P. Salvador, *ChemPhysChem*, **2006**, 7, 2540.
- 99 G. Waldner, R. Gómez, M. Neumann-Spallart, *Electrochim. Acta*, **2007**, 52, 2634.
- 100 H. Gerischer, A. Heller, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 5261.
- 101 V. Chhabra, V. Pillai, B. K. Mishra, A. Morrone, D. O. Shah, *Langmuir*, **1995**, 11, 3307.
- 102 R. Rodríguez, M. A. Blesa, A. E. Regazzoni, *J. Colloid Interf. Sci.*, **1996**, 177, 122.
- 103 P. A. Connor, K. D. Dobson, A. J. McQuillan, *Langmuir*, **1995**, 11, 4193.
- 104 T. Tachikawa, Y. Takai, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Majima, *Langmuir*, **2006**, 22, 893.
- 105 T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, A. Rodes, R. Gómez, *Catal. Today*, **2007**, 129, 86.
- 106 S. Tunesi, M. Anderson, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 3399.
- 107 L. Palmisano, M. Schiavello, A. Sclafani, G. Martra, E. Borello, S. Coluccia, *App. Catal. B: Environ.*, **1994**, 3, 117.
- 108 S. Horikoshi, T. Miura, M. Kajitani, H. Hidaka, N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2008**, 194, 189.
- 109 W-C. Wu, L-F. Liao, C-F. Lien, J-L. Lin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, 3, 4456.
- 110 D. Cropek, P. A. Kemme, O. V. Makarova, L. X. Chen, T. Rajh, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 8311.
- 111 E. Pelizzetti, C. Minero, E. Borgarello, L. Tinucci, N. Serpone, *Langmuir*, **1993**, 9, 2995.
- 112 Y. Xu, K. Lv, Z. Xiong, W. Leng, W. Du, D. Liu, X. Xue, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 19024.
- 113 P. I. Iotov, S. V. Kalcheva, *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, 442, 19.
- 114 V. V. Panić, A. B. Dekanski, T. R. Vidaković, V. B. Mišković-Stanković, B. Ž. Javanović, B. Ž. Nikolić, *J. Solid State Electrochem.*, **2005**, 9, 43.
- 115 Y. J. Feng, X. Y. Li, *Water Res.*, **2003**, 37, 2399.
- 116 Y. Xiaoli, S. Huixiang, W. Dahui, *Korean J. Chem. Eng.*, **2003**, 20, 679.
- 117 M. Zhou, X. Ma, *Electrochem. Comm.*, **2009**, 11, 921.
- 118 L-C. Chen, Y-C. Ho, W-S. Guo, C-M. Huang, T-C. Pan, *Electrochim. Acta*, **2009**, 54, 3884.
- 119 A. Taghizadeh, M. F. Lawrence, L. Miller, M. A. Anderson, N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2000**, 130, 145.
- 120 W. Wen, H. Zhao, S. Zhang, V. Pires, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 3875.
- 121 H. Yu, S. Chen, X. Quan, H. Zhao, Y. Zhang, *App. Catal. B: Environ.*, **2009**, 90, 242.
- 122 H. Günzler, H-U. Gremlich, *IR Spectroscopy. An Introduction*, Wiley-VCH, **2002**.
- 123 D. Michalska, W. Zierkiewicz, D. C. Bieńko, W. Wojciechowski, T. Zeegers-Huyskens, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, 8734.
- 124 S. Kim, W. Choi, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 5143.
- 125 J. Tang, J. R. Durrant, D. R. Klug, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 13885.
- 126 A. Imanishi, T. Okamura, N. Ohashi, R. Nakamura, Y. Nakato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 11569.
- 127 C. Minero, *Catal. Today*, **1999**, 54, 205.
- 128 C. Minero, V. Maurino, E. Pelizzetti, en: V. Ramamurthy, K. S. Schanze (editores), *Semiconductor Photochemistry and Photophysics*, Marcel-Dekker, New York-Basel, **2003**; vol. 10; pp 211-229.
- 129 J. Cunningham, G. Al-Sayyed, P. Sedlak, J. Caffrey, *Catal. Today*, **1999**, 53, 145.
- 130 T. Berger, T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, R. Gómez, *Electrochem. Comm.*, **2006**, 8, 1713.



Universitat d'Alacant
Universitat de Alicante

Capítulo 6

Fotoelectrocatalisis a partir de medidas de Fotopotencial

Capítulo 6. Fotoelectrocatalisis a partir de medidas de Fotopotencial

6.1. Introducción.

6.2. Medidas de fotopotencial con electrodos nanocristalinos.

6.2.1. Modelo cinético para capas finas.

6.2.2. Efecto de la adición de un oxidante.

6.2.3. Efecto de la adición de un reductor.

6.3. Estudio de la extensión espacial del fotopotencial.

6.3.1. Preparación, montaje del electrodo y detalles experimentales.

6.3.2. Modelo analítico para los mapas de fotopotencial.

6.3.3. Sensibilización superficial inducida por catecol.

6.4. Relajación del fotopotencial tras interrupción de la iluminación.

6.4.1. Modelo teórico y algoritmo para la obtención de constantes cinéticas.

6.4.2. Medidas experimentales en ausencia de oxígeno.

6.4.3. Medidas experimentales en presencia de oxígeno.

6.5. Conclusiones.

6.6. Referencias.

6.1. Introducción

En el capítulo anterior se han presentado medidas de fotocorriente para electrodos nanocristalinos de WO_3 y TiO_2 . Con ellas se ha analizado la fotoactividad del material electródico así como el efecto del potencial aplicado al sustrato sobre la misma. Por otro lado, se han podido aplicar modelos cinéticos a los resultados experimentales, que han permitido obtener información acerca de cómo se transfieren los huecos hasta la sustancia que se fotooxida. No obstante, hay que señalar que las condiciones experimentales bajo las que se realizan estos experimentos no se corresponden con los experimentos típicos de fotocatalisis. Tanto si estos experimentos se realizan en suspensiones de partículas, como si se realizan con partículas soportadas (inmovilizadas), no existe un sumidero de electrones que juegue el papel del vidrio conductor de los experimentos de fotocorriente. Es decir, las partículas o películas del fotocatalizador han de trabajar a circuito abierto, de modo similar a como ocurre en corrosión.

Los experimentos de medida de potencial a circuito abierto bajo distintas condiciones de iluminación ofrecen una oportunidad de explorar de manera directa el proceso de separación de cargas que ocurre en las partículas bajo iluminación. Son pocos los estudios previos sobre esta cuestión, y los que existen han estado relacionados con el comportamiento de los fotoánodos en las células de colorante.¹⁻⁴ Aunque existen algunos trabajos⁵⁻⁷ en los que se han ligado medidas de fotopotencial y fotocatalisis, no existe por el momento ningún desarrollo teórico, siquiera aproximado, que pueda servir de base para una descripción semicuantitativa de las mismas. En este capítulo, se presentan tratamientos teóricos y resultados experimentales referidos al óxido de wolframio y al óxido de titanio.

Las medidas de fotopotencial se realizan mediante cronopotenciometría fotoelectroquímica a circuito abierto (Capítulo 3). Hay que tener presente que el potencial que se mide es, en todos los casos, el del sustrato conductor (vidrio conductor en este caso). La película semiconductor soportada es fotoexcitada y la fotoexcitación se traduce en un cambio de la densidad electrónica y de huecos en la misma lo que afecta al nivel de Fermi del sustrato (Fig. 6.1). Estas variaciones del nivel de Fermi del sustrato son las que se miden en este tipo de experimento. En general, en los óxidos semiconductores de interés en fotocatalisis, los huecos son transferidos a disolución (o atrapados en superficie) más rápidamente que los electrones; queda pues un exceso de carga negativa en las películas que produce, tras equilibración, una

subida del nivel de Fermi del vidrio conductor. En otras palabras, se puede decir que tras la iluminación el nivel de Fermi del vidrio conductor se equilibrará con el quasi-nivel de Fermi de los electrones en la película del óxido semiconductor.

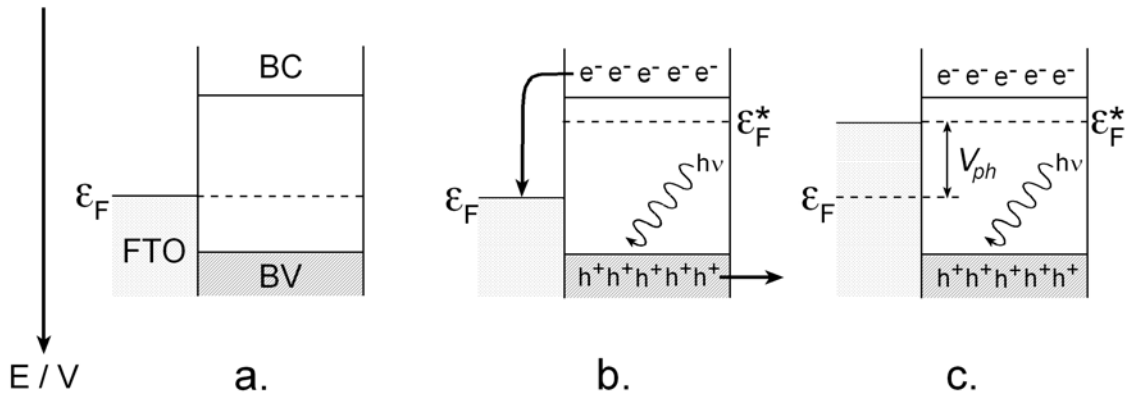


Figura 6.1 (a) Posición relativa del nivel de Fermi del FTO y el semiconductor en oscuridad, (b) Generación de pares electrón-hueco por fotoexcitación del semiconductor, (c) Equilibración entre el nivel de Fermi del FTO (ϵ_F) y el quasi-nivel de Fermi de los electrones en el semiconductor (ϵ_F^*).

Es importante señalar que el fotopotencial máximo vendrá dado por la diferencia entre la localización inicial del nivel de Fermi del sustrato conductor y el borde inferior de la banda de conducción del semiconductor. El que se acerque o no al valor máximo dependerá de la cinética de los diferentes procesos de generación, transporte y recombinación de los portadores de carga, es decir, de factores cinéticos.

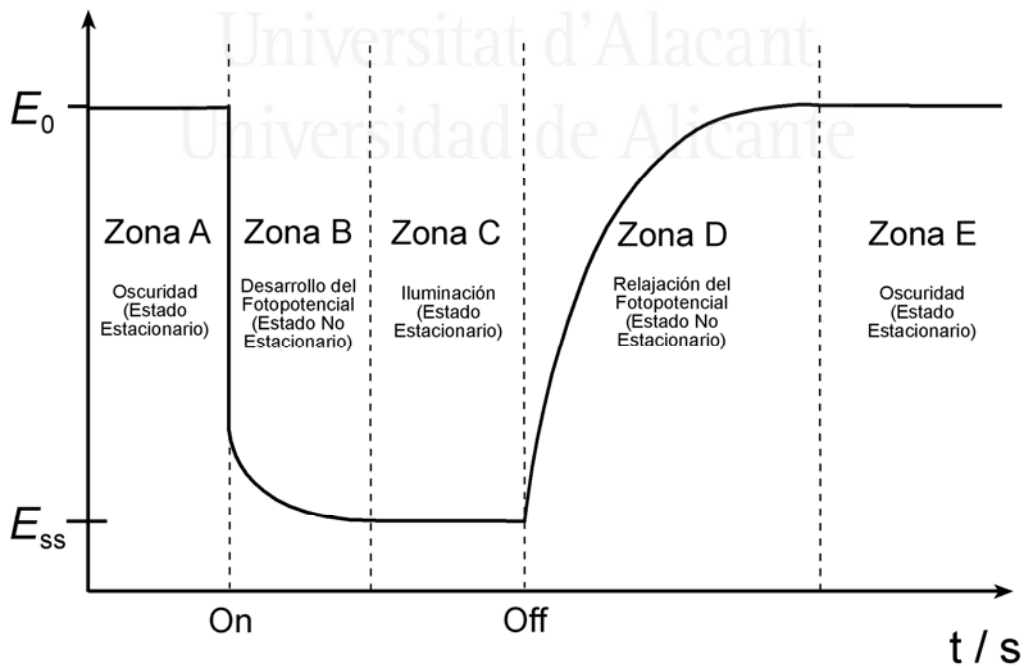


Figura 6.2 Esquema de las diferentes regiones de un transitorio de fotopotencial, para un fotoánodo.

Las curvas obtenidas mediante cronopotenciometría, muestran varias regiones (Fig. 6.2). En la región A, todavía no se ha iluminado el electrodo. El potencial que se mide en estado estacionario (E_0) viene fijado en ocasiones por los pares redox en disolución. Otras veces, en la disolución de trabajo no existe un par redox reversible, con lo que en esos casos el potencial a circuito abierto no es más que un potencial de reposo, dictado cinéticamente por las diferentes semirreacciones que pueden ocurrir sobre el electrodo. En la zona B, el electrodo está siendo iluminado; al tratarse de un fotoánodo, se genera un exceso de electrones en la película nanocrystalina que se manifiesta mediante un descenso del potencial. Tras un cierto tiempo, se alcanza el estado fotoestacionario (Zona C) y el potencial queda fijado (E_{ss}). De forma operativa, vamos a definir el fotopotencial como:

$$V_{ph} = |E_{ss} - E_0| \quad (6.1)$$

Finalmente, en la zona D se registra una relajación del fotopotencial, hasta que el potencial alcanza su valor inicial (Zona E). Los tiempos necesarios para que se alcance el valor estacionario con y sin iluminación dependerán de la cinética de los procesos redox que ocurran en la interfase semiconductor/electrolito. Es decir, las zonas B y D contienen información cinética.

Este capítulo se divide en tres partes. En la primera (sección 6.2), se van a estudiar, principalmente, los parámetros experimentales de los que puede depender la magnitud del fotopotencial (concentración y tipo de oxidante y reductor), proponiendo un modelo acorde. En la segunda parte (sección 6.3), se estudia cómo se puede obtener la longitud de difusión de los electrones empleando la técnica SMSC y un modelo de transporte electrónico en la capa nanoporosa. Por último, en la tercera parte (sección 6.4) se propone un modelo teórico para la modelización de la curva de relajación del potencial al valor inicial en oscuridad, que permite obtener información cinética sobre los procesos de recombinación y transferencia electrónica a los oxidantes.

6.2. Medidas de fotopotencial con electrodos nanocristalinos.

A continuación, se van a presentar los resultados obtenidos para medidas de fotopotencial con capas finas de óxido de titanio (Degussa P25) y de óxido de wolframio (PI-KEM); del mismo modo, se analizarán cualitativamente algunas de las curvas de relajación del potencial tras interrumpir la iluminación, aunque en la sección 6.3. se proceda a realizar más detalladamente este tipo de análisis. Los electrodos fueron preparados de forma similar a la expuesta en el Capítulo 3 (Métodos experimentales). Concretamente, se siguió el método de *Dr. Blade* en su segunda modalidad (ver Capítulo 3, sección 3.3). El área geométrica expuesta al electrolito fue de 1.5 cm^2 . Las medidas se realizaron empleando HClO_4 0.1 M como electrolito soporte. Se emplearon purgas de N_2 u O_2 ; como reductor, se usó HCOOH , y como oxidante adicional, se utilizó $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (disolución madre de 0.5 M). Para iluminar, se utilizó una lámpara de arco de Xe de 300 W, siendo la iluminación SE y EE. Para las medidas con luz monocromática, se empleó un filtro de paso de banda (*band pass filter*) de $(355 \pm 10) \text{ nm}$, junto con varios filtros de densidad neutra. En este caso, la intensidad de luz incidente fue medida con un fotodiodo; en caso de emplear luz policromática, la intensidad fue medida con una termopila, tomando un valor promedio de $50 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Las medidas fueron tomadas con un potenciostato digital Autolab PGSTAT 30.

6.2.1. Modelo cinético para capas finas.

Para poder comprender de forma (semi)cuantitativa el efecto que tienen diferentes parámetros experimentales (intensidad de luz incidente, tipo de oxidante y reductor, concentración del oxidante y reductor) sobre la magnitud del fotopotencial estacionario, debemos partir de un modelo cinético sencillo, tanto en su planteamiento como en su interpretación. Un modelo completo supone el planteamiento de la ecuación de continuidad en estado estacionario, un esquema cinético con las etapas fundamentales para los procesos de transferencia de carga o recombinación en la interfase semiconductor-disolución, y unas condiciones de contorno adecuadas para cada tipo de iluminación, tal y como ya se hizo para la fotocorriente (Capítulo 5). En el caso del fotopotencial, las condiciones de contorno son las mismas para ambos tipos de iluminación:

$$\left(\frac{dn}{dx}\right)_{x=0} = \left(\frac{dn}{dx}\right)_{x=d} = 0 \quad (6.2)$$

Para cada caso (presencia o ausencia de reductor), plantearemos un esquema cinético diferente. Por otra parte, el fotopotencial vendrá dado por:^{1,2,4}

$$V_{ph} = \frac{kT}{e} m \ln \left(\frac{n_{contacto}}{n_0} \right) \quad (6.3)$$

donde k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, e es la carga del electrón; $n_{contacto}$ es la concentración de electrones de la banda de conducción en las cercanías del sustrato conductor, m es un factor de idealidad relacionado con la distribución de trampas electrónicas y n_0 es la misma concentración en oscuridad. Esta concentración vendrá dada por:⁸

$$n_0 = N_c \exp \left[\frac{e}{kT} (E_c - E_0) \right] \quad (6.4)$$

donde N_c es la densidad efectiva de estados en la banda de conducción (ecuación 4.7), E_c es el potencial correspondiente al borde inferior de la banda de conducción, y E_0 es el potencial a circuito abierto (de reposo) del electrodo nanocrystalino. Como se puede observar, hemos asumido una distribución de Boltzmann para los electrones. Estamos considerando que el óxido de titanio se comporta como un semiconductor no degenerado, en cuyo caso N_c vale $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (ver Capítulo 4), y E_c toma el valor de $-0.38 \text{ V}_{Ag/AgCl}$ a $\text{pH} = 1.0$.⁹ Por otra parte, la concentración de electrones en el contacto (bajo iluminación) vendrá dada por:

$$n_{contacto} = N_c \exp \left[\frac{e}{mkT} (E_c - E_{ss}) \right] \quad (6.5)$$

donde E_{ss} es el potencial fotoestacionario a circuito abierto. Esta concentración tendrá dos contribuciones según $n_{contacto} = n_0 + n_{ph}$, siendo n_{ph} la concentración de electrones fotogenerados, con lo que la ecuación 6.3 se convertirá en:

$$V_{ph} = \frac{kT}{e} m \ln \left(1 + \frac{n_{ph}}{n_0} \right) \quad (6.6)$$

La dirección de iluminación será importante si el espesor de la película (d) es apreciablemente superior a la longitud de difusión de los electrones (L).¹ En la Fig. 6.3, se muestran las medidas de fotopotencial obtenidas con el electrolito soporte, usando purgas de N_2 .

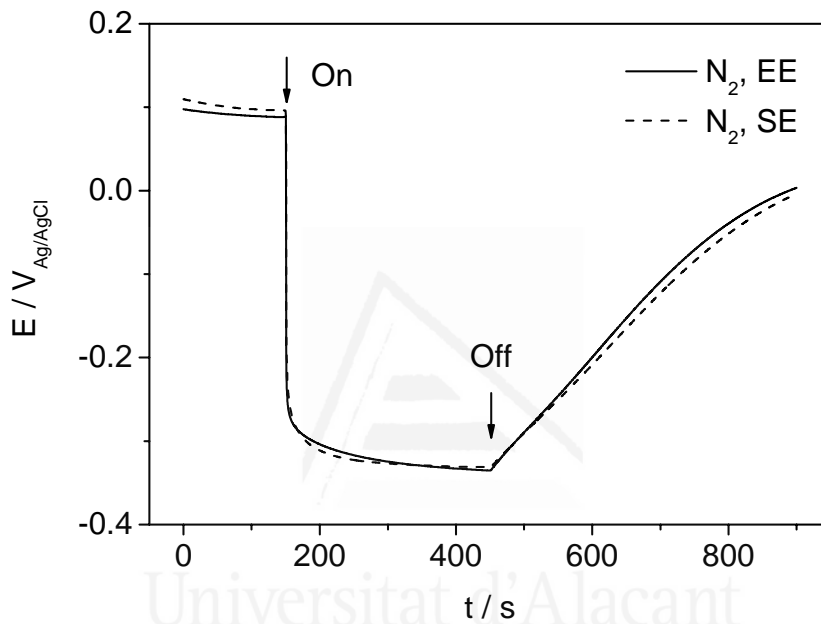


Figura 6.3 Transitorios potencial-tiempo para un electrodo de P25 en contacto con una disolución de $HClO_4$ 0.1M con purga de N_2 . La iluminación fue (—) EE y (- - -) SE.

El fotopotencial medido para cada tipo de iluminación vale 0.424 V (EE) y 0.432 V (SE). Las diferencias entre ambos no parecen significativas. Es importante reseñar que la constancia del fotopotencial para ambas direcciones de iluminación implica que la concentración de electrones fotogenerados en la película no depende de x , $n \neq n(x)$, cuando se ha alcanzado el estado fotoestacionario. La ecuación de continuidad en estado estacionario establece:

$$D \frac{d^2 n(x)}{dx^2} + G(x) - R(x) = 0 \quad (6.7)$$

pero en nuestro caso n no depende apreciablemente de x , lo que se traduce en que el término difusivo tienda a cero. Por tanto, la ecuación de continuidad quedará como:

$$\frac{d^2n(x)}{dx^2} \approx 0, G(x) - R(x) = 0 \Rightarrow G(x) = R(x) \quad (6.8)$$

Igualando los términos de generación y recombinación, se puede deducir una relación explícita para la concentración de electrones fotogenerados (n_{ph}) en función de parámetros cinéticos.

6.2.2. Efecto de la adición de un oxidante.

Si no existe una especie reductora, el proceso que ocurrirá es de atrapamiento y acumulación de huecos atrapados en superficie; también se podrán formar especies peroxo. En base a modelos propuestos previamente,^{10,11} se propone el mecanismo que sigue:



N , f y B fueron definidos en el capítulo anterior. $= O_s$ son los oxígenos superficiales, representados por las especies O_s^{2-} en el Capítulo 2. $= O_s^{+\bullet}$ son los huecos atrapados en superficie. Aplicamos la aproximación de estado estacionario a los intermedios de reacción, que son h^+ y $= O_s^{+\bullet}$:

$$\frac{d[h_s^+]}{dt} = v_0 - \frac{v_1}{B} = 0 \Rightarrow Bv_0 = v_1 \quad (6.14)$$

$$\frac{d[= O_s^{+\bullet}]}{dt} = N \frac{df}{dt} = v_1 - 2v_3 - v_2 = 0 \Rightarrow v_1 = 2v_3 + v_2 \quad (6.15)$$

Suponemos en este tratamiento que las películas son suficientemente finas como para que la generación sea aproximadamente constante en todo el film. En consecuencia, $\alpha\Phi_0 \exp(-\alpha x) \approx \alpha\Phi_0$. Los términos de generación y recombinación (de electrones) son los siguientes:

$$\text{- Generación: } G(x) = v_0 = \alpha\Phi_0 \exp(-\alpha x) \approx \alpha\Phi_0 \quad (6.16)$$

$$\text{- Recombinación: } R(x) = \frac{1}{B}(v_2 + v_4) = \frac{1}{B}(k_r Nfn + k_{red} [Ox]n) \quad (6.17)$$

Igualando ambos términos, concluimos:

$$n = n_{ph} = \frac{B\alpha\Phi_0}{k_r Nfn + k_{red} [Ox]} \quad (6.18)$$

La concentración de electrones fotogenerados vendrá dada por la ecuación (6.18). Sustituyendo en (6.6), concluimos:

$$V_{ph} = \frac{kT}{e} m \ln \left(1 + \frac{B\alpha\Phi_0}{n_o (k_r Nfn + k_{red} [Ox])} \right) \quad (6.19)$$

Por otra parte, al aplicar estado estacionario, obtenemos para f :

$$Nf = \frac{k_r n}{4k} \left[-1 + \sqrt{1 + \frac{8kB\alpha\Phi_0}{(k_r n)^2}} \right] \quad (6.20)$$

Dado que $1 \gg \frac{8kB\alpha\Phi_0}{(k_r n)^2}$, podemos aplicar la siguiente aproximación:

$$(1+x)^{1/2} \approx 1 + \frac{x}{2}, \text{ si } x \rightarrow 0 \quad (6.21)$$

Por tanto, (6.20) quedará como:

$$Nf \approx \frac{B\alpha\Phi_0}{k_r n} \quad (6.22)$$

La ecuación (6.19) no permite el cálculo analítico del fotopotencial para unas condiciones experimentales dadas, puesto que incluye f , que depende a su vez de n según (6.22). Sin embargo, puede servir de base para analizar a nivel cualitativo el efecto de la presencia de un oxidante. n_0 depende del potencial que el sustrato adquiera en contacto con la disolución en oscuridad, y disminuirá siempre que la introducción del oxidante haga subir el mismo. Además, podemos comprobar que el fotopotencial dependerá del oxidante, a través de la constante cinética de reducción del mismo y su concentración. Para un mismo oxidante, a mayor concentración, menor será el fotopotencial desarrollado por el material. Para diferentes oxidantes con la misma concentración, aquél que tenga mayor constante cinética de reducción desarrollará menor fotopotencial. Del mismo modo, independientemente del oxidante, cuanto mayor sea el flujo incidente de luz, mayor será el fotopotencial. Finalmente, cuanto más rápida sea la recombinación de los electrones con los huecos atrapados, menor será el fotopotencial. A este respecto, el término $k_r Nf$ no debe verse afectado por la presencia o no del oxidante en disolución.

Comprobemos ahora el efecto que tiene el oxígeno sobre el fotopotencial. En la Fig. 6.4 aparecen los transitorios corriente-tiempo obtenidos con purga de nitrógeno y oxígeno, con una iluminación EE.

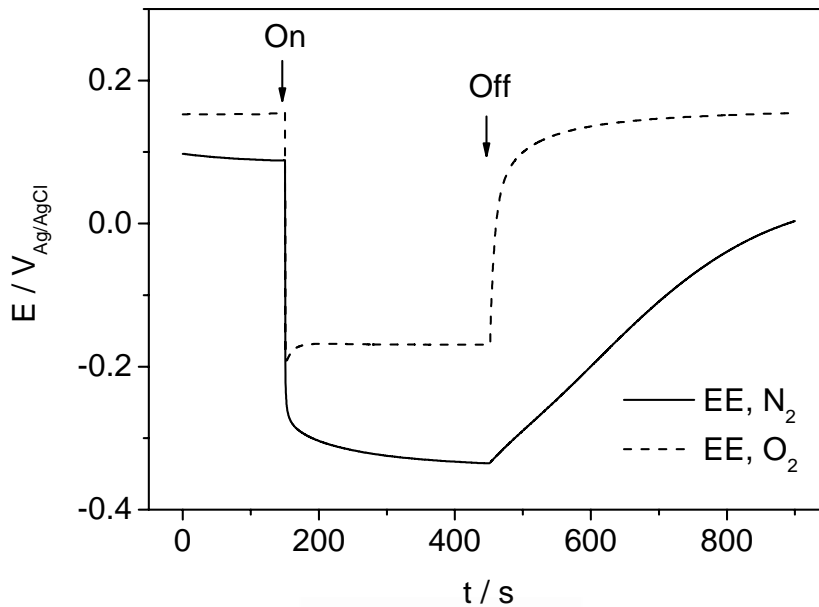
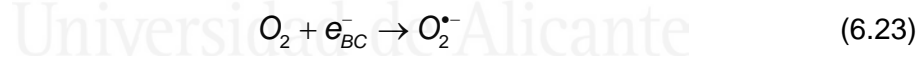


Figura 6.4 Transitorios potencial-tiempo para un electrodo de P25 en contacto con una disolución HClO_4 0.1 M, con purga de (—) N_2 y (---) O_2 e iluminación EE.

En este caso, el fotopotencial vale 0.325 V, valor menor que el obtenido con purga de nitrógeno (0.424 V). Esta disminución es debida a que el oxígeno es capaz de capturar electrones fotogenerados de la banda de conducción del semiconductor, a través del siguiente proceso (correspondiente a la ecuación 6.13):



La existencia de un término $k_{red}[\text{Ox}]$ con un valor suficientemente grande tras la introducción del oxidante provoca una disminución del fotopotencial (ecuación (6.19)). Debido a que la reacción (6.23) consume electrones fotogenerados acumulados en la capa nanocristalina, su concentración disminuirá con respecto a la situación sin oxidante. Nótese que el proceso anterior también ocurre cuando no hay purga de oxígeno, debido a la presencia inevitable de trazas en disolución ($[\text{O}_2] \sim 10^{-6} \text{ M}$), aunque en estas condiciones debe dominar el término de recombinación. Lo que vemos al purgar con oxígeno es resultado del aumento de concentración del oxidante en disolución ($[\text{O}_2] \sim 10^{-3} \text{ M}$).

Las medidas de fotopotencial también nos van a permitir comparar diferentes oxidantes entre sí. En la Fig. 6.5 comparamos el poder oxidante del O_2 y del Fe(III). El Fe(III) ha sido usado en ocasiones como oxidante modelo^{12,13}

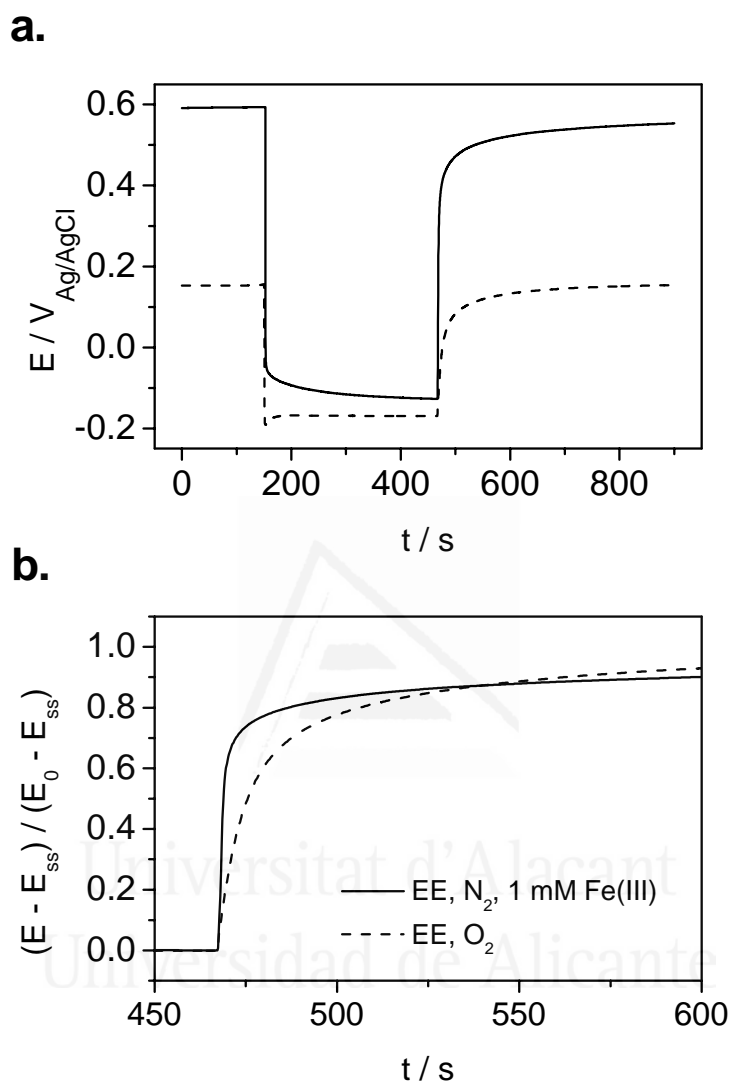
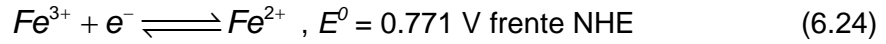


Figura 6.5 (a) Transitorios potencial-tiempo para un electrodo de P25 en contacto con una disolución $HClO_4$ 0.1 M purgada con O_2 (---) o en presencia de $Fe(NO_3)_3$ 1 mM y purga de N_2 (—), (b) Transitorios potencial-tiempo normalizados.

El fotopotencial con O_2 vale 0.325 V, mientras que con Fe(III) vale 0.721 V. Se observa una gran diferencia en ambas magnitudes (Fig. 6.5a), pero el valor del potencial fotoestacionario con oxígeno (-0.169 V) es menor que con Fe(III) (-0.127 V). Ambos oxidantes están presentes en disolución con una concentración similar (1 mM); la concentración fotoestacionaria de electrones es menor para el Fe(III), lo que indica su efectividad como oxidante. Por otra parte, la relajación tras interrumpir la iluminación es rápida en ambos casos, pero más en el caso del Fe(III) (Fig. 6.5b); podemos

afirmar que $k_{red}(Fe^{3+}) > k_{red}(O_2)$, si admitimos que el proceso de transferencia electrónica al oxidante es el principal responsable de la relajación.¹⁴ Si lo comparamos con el oxígeno, el Fe(III) tiene la ventaja de que fija con facilidad el potencial a circuito abierto en oscuridad debido al establecimiento del equilibrio rápido:



Además, como el potencial resultante es relativamente alto (nivel de Fermi relativamente bajo), los fotopotenciales alcanzables son más altos (Fig. 6.1). Las constantes de transferencia electrónica al oxidante en disolución dependen, principalmente, de la naturaleza del oxidante y de la estructura cristalina del óxido. En el caso del WO_3 (Fig. 6.6), hay una gran diferencia entre el Fe(III) y el oxígeno, tal y como podemos observar en la relajación del potencial. Al igual que en el caso de TiO_2 , llegamos a que: $k_{red}(Fe^{3+}) \gg k_{red}(O_2)$

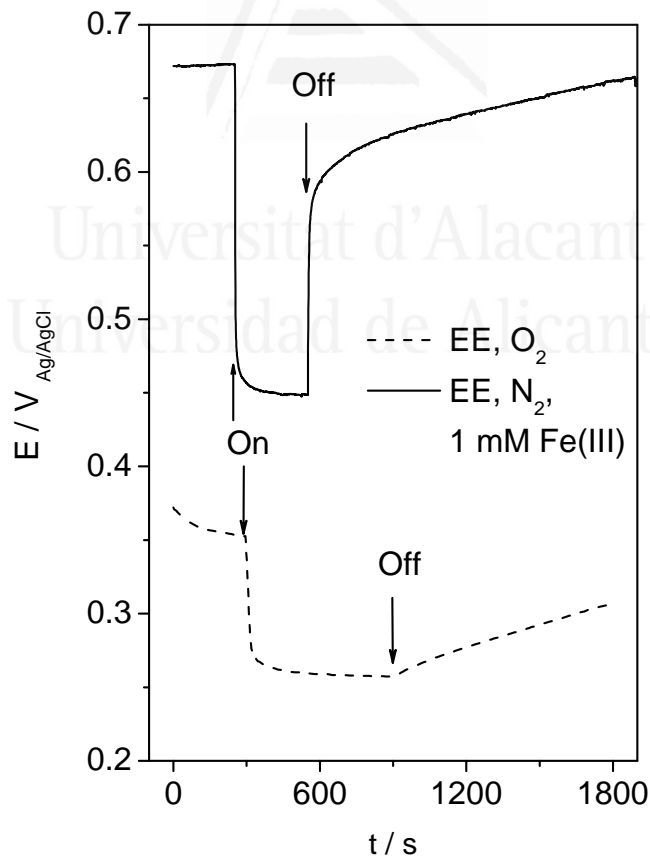


Figura 6.6 Transitorios potencial-tiempo para un electrodo de WO_3 (PI-KEM) en contacto con una disolución $HClO_4$ 1 M y $Fe(NO_3)_3$ 1 mM con purga de N_2 (arriba), y una disolución $HClO_4$ 1 M saturada con O_2 (abajo), ambas con iluminación EE.

Existe una diferencia tan grande entre ambos óxidos debida, principalmente, a la localización de la banda de conducción de ambos (más positiva en potencial para el óxido de wolframio), y en consecuencia, el poder reductor de los electrones fotogenerados, que es mayor para el óxido de titanio.

Una vez analizadas las principales tendencias para diferentes óxidos y oxidantes, comprobemos el efecto de la iluminación. Para variar el flujo incidente de luz monocromática (filtro a 355 nm), emplearemos diferentes filtros de densidad neutra. En la Fig. 6.7 se muestra la variación del fotopotencial con el flujo incidente

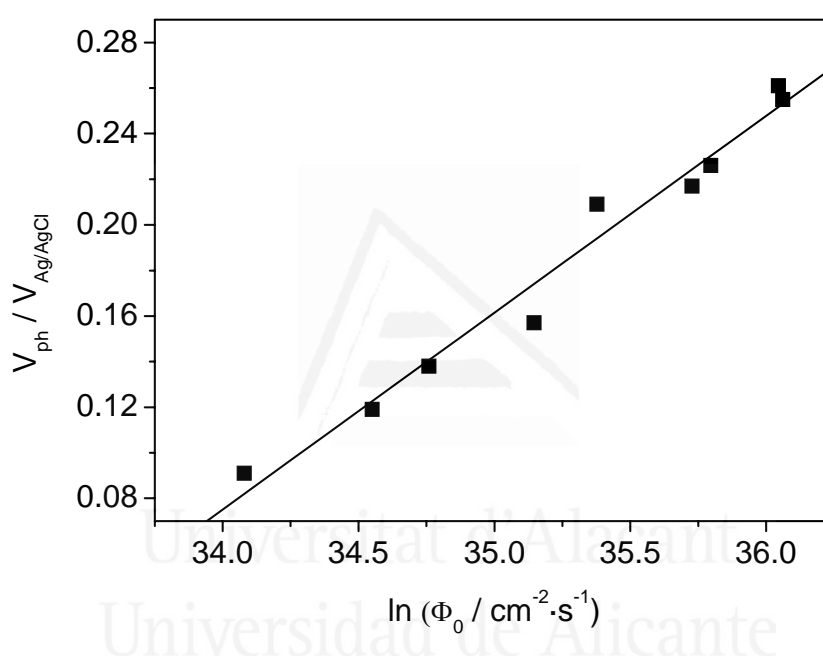


Figura 6.7 Variación del fotopotencial con el flujo incidente. La línea continua representa el ajuste logarítmico. Electrodo P25, en contacto con una disolución de HClO_4 0.1 M y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 1 mM, purga N_2 , iluminación EE.

Se admite que la concentración de electrones fotogenerados es mucho mayor que la concentración de electrones en oscuridad, con lo que $(n_{ph} / n_0) \gg 1$. En tal caso, la variación del fotopotencial con el flujo (manteniendo el resto de parámetros constantes, y siempre y cuando admitamos que $k_{red}[\text{Ox}] \gg k_r Nf$) debe ser lineal con $\ln \Phi_0$ (ec. 6.19). Tal y como se observa en la Fig. 6.7, la linealidad es suficientemente razonable. La pendiente teórica debe ser 26 mV, mientras que en nuestro caso es de 80 mV; este hecho obliga a introducir el factor de idealidad m en la expresión del fotopotencial,¹⁵ que en nuestro caso toma un valor entorno a 3. Nótese que este factor va a depender

significativamente de las condiciones experimentales, y que deberá ser estimado en cada caso.

Por último, comprobaremos el efecto de la concentración del oxidante sobre la magnitud del fotopotencial. Como oxidante, emplearemos Fe(III). En la Fig. 6.8 se recogen los transitorios de potencial para diversas concentraciones de Fe(III).

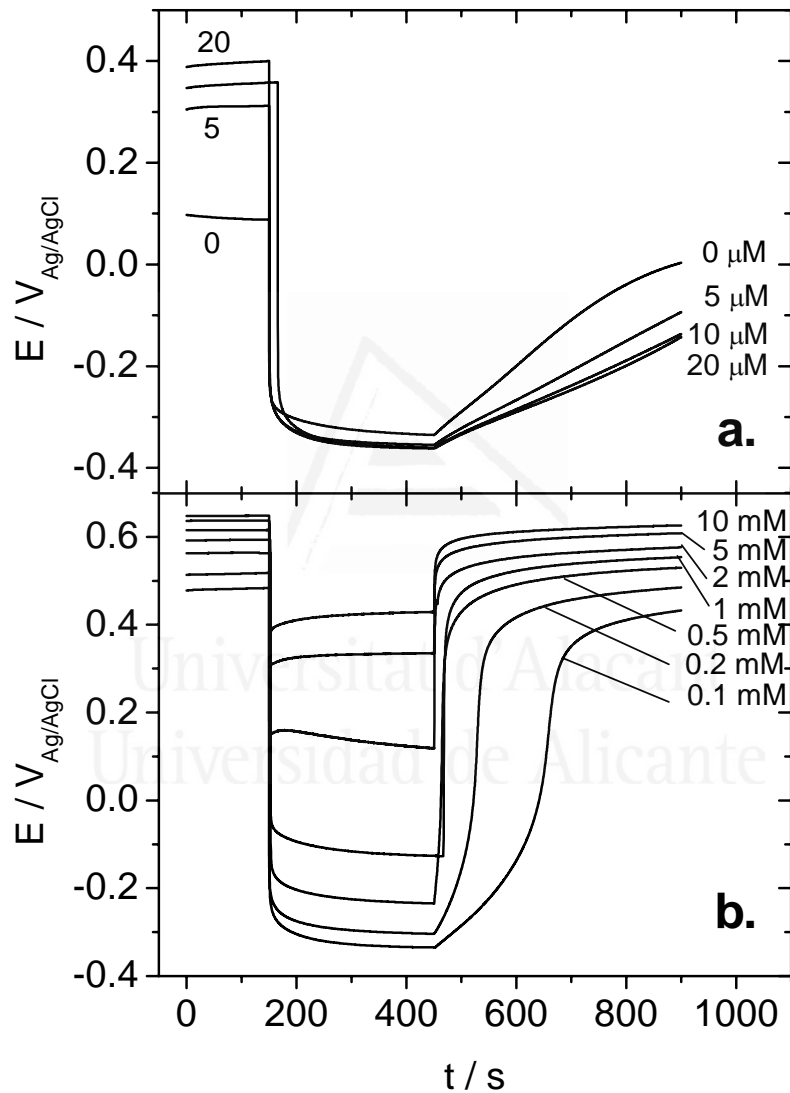


Figura 6.8 Transitorios potencial-tiempo para un electrodo de P25 en contacto con una disolución HClO_4 0.1 M y diferentes concentraciones de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (A) 0 a 20 μM , (B) 100 μM a 10 mM. La iluminación fue tipo EE.

Existen dos comportamientos diferenciados. A bajas concentraciones (Fig. 6.8a, de 0 a 20 μM), la relajación del potencial se ve retardada. El potencial en oscuridad aumenta

significativamente con pequeñas adiciones de Fe(III), lo que apunta a que se adsorbe de forma básicamente irreversible. Cabe pensar que, a circuito abierto, la adsorción de Fe(III) es capaz de mejorar las propiedades fotocatalíticas del TiO₂, al menos en parte,¹⁶ dado que los procesos de recombinación que deben dominar la relajación del potencial se hacen más lentos. Para concentraciones más elevadas (Fig. 6.8b), el Fe(III) actúa como un oxidante típico, acelerando la relajación del potencial a medida que aumenta la concentración.

En la Fig. 6.9 se resumen los valores de potencial en estado estacionario en oscuridad y bajo iluminación, así como del fotopotencial.

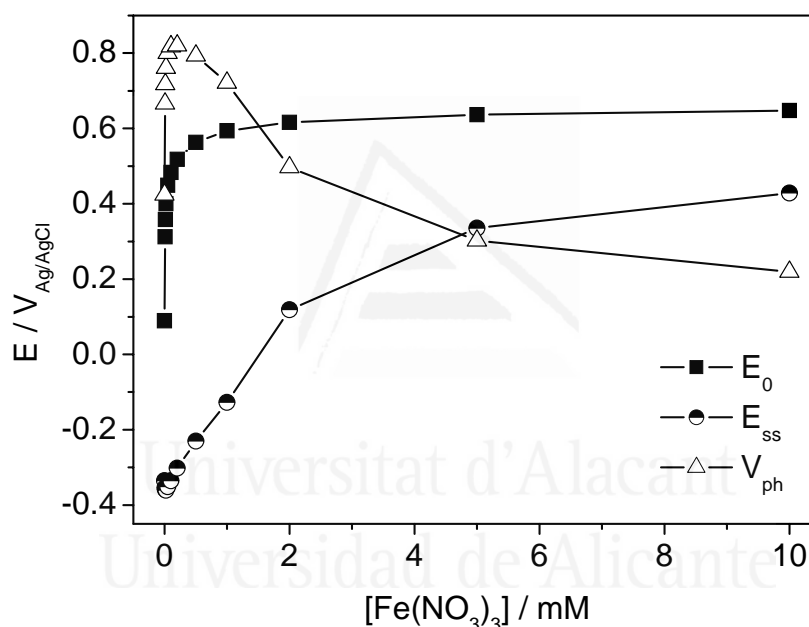
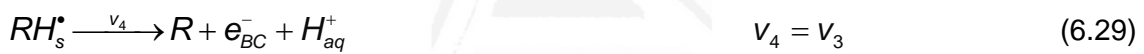


Figura 6.9 Variación con la concentración de Fe(III) del fotopotencial (Δ), del potencial a circuito abierto en oscuridad (\blacksquare) y bajo iluminación (\bullet). Electrodo de P25, disolución HClO₄ 0.1 M, purga N₂, iluminación EE.

Para el potencial en oscuridad se puede observar una curva de saturación típica de una especie que se adsorbe fuertemente sobre la superficie de TiO₂. Por otra parte, el potencial fotoestacionario aumenta a medida que aumenta la concentración del oxidante, indicando una disminución en la concentración de electrones acumulados bajo iluminación. Finalmente, el fotopotencial muestra un aumento progresivo, alcanzando un máximo entorno a 100-200 μ M, y decayendo a concentraciones mayores. Este aumento inicial está ligado con la reducción de la recombinación a bajas concentraciones del oxidante.

6.2.3. Efecto de la adición de un reductor.

Pasemos a analizar cuál es el efecto de un reductor sobre el fotopotencial. Siguiendo el modelo expuesto previamente, vamos a obtener una expresión aproximada que permita analizar a nivel cualitativo (o semicuantitativo) el efecto de la presencia de un reductor (materia orgánica) sobre el valor del fotopotencial. Consideraremos para ello un mecanismo sencillo, en el que se fotooxida una sustancia orgánica RH_2 a R con transferencia directa de hueco. Supondremos además que la molécula soporta el fenómeno de doblamiento de corriente (*Current doubling*).¹⁷ Finalmente asumiremos que, en presencia de RH_2 , la fotooxidación del agua puede ser despreciada. El esquema de etapas es el siguiente:



Al aplicar estado fotoestacionario, tenemos:

$$\frac{d[h^+]}{dt} = v_o - \frac{1}{B}(v_1 + v_3) = 0 \Rightarrow v_o = \frac{1}{B}(v_1 + v_3) \quad (6.31)$$

$$\frac{d[=O_s^{+\bullet}]}{dt} = N \frac{df}{dt} = \frac{1}{B}(v_1 - v_2) = 0 \Rightarrow v_1 = v_2 \quad (6.32)$$

$$\frac{d[RH_s^{\bullet}]}{dt} = \frac{1}{B}(v_3 - v_4) = 0 \Rightarrow v_3 = v_4 \quad (6.33)$$

Sustituyendo las expresiones de las velocidades, se deduce:

$$[h^+] \approx \frac{B\alpha\Phi_0}{k_1 N(1-f) + k_{ox}^d [(RH_2)_s]} \quad (6.34)$$

En la ecuación de difusión, los términos de generación y recombinación serán:

$$\text{- Generación: } G(x) = v_0 + \frac{v_4}{B} = \alpha\Phi_0 + \frac{k_{ox}^d}{B} [(RH_2)_s] [h^+] \quad (6.35)$$

$$\text{- Recombinación: } R(x) = \frac{1}{B}(v_2 + v_5) = \frac{1}{B}(k_r Nfn + k_{red} [Ox]n) \quad (6.36)$$

Sustituyendo la expresión deducida para la concentración de los huecos, el término de generación vendrá dado por:

$$G(x) = \alpha\Phi_0 \left(1 + \frac{k_{ox}^d [(RH_2)_s]}{k_1 N(1-f) + k_{ox}^d [(RH_2)_s]} \right) \quad (6.37)$$

Igualando este término con la recombinación, deducimos:

$$n = n_{ph} = \frac{B\alpha\Phi_0}{k_r Nf + k_{red} [Ox]} \left(1 + \frac{k_{ox}^d [(RH_2)_s]}{k_1 N(1-f) + k_{ox}^d [(RH_2)_s]} \right) \quad (6.38)$$

Finalmente, el fotopotencial se puede escribir como:

$$V_{ph} = \frac{kT}{e} \ln \left[1 + \frac{B\alpha\Phi_0}{n_o (k_r Nf + k_{red} [Ox])} \left(1 + \frac{k_{ox}^d [(RH_2)_s]}{k_1 N(1-f) + k_{ox}^d [(RH_2)_s]} \right) \right] \quad (6.39)$$

Si comparamos (6.39) con la expresión (6.19) deducida para la fotooxidación del agua,

comprobamos que difieren en el factor $\left(1 + \frac{k_{ox}^d [(RH_2)_s]}{k_1 N(1-f) + k_{ox}^d [(RH_2)_s]} \right)$. Este término

tomará valores comprendidos entre 1 y 2, es decir, siempre superiores a la unidad. El valor máximo se alcanzará siempre y cuando $k_1 N(1-f) \ll k_{ox}^d [(RH_2)_s]$, es decir, cuando el proceso de oxidación del reductor sea cinéticamente rápido y el número de sitios libres (sin huecos atrapados) sea bajo. Es un primer factor que haría aumentar el fotopotencial en presencia del compuesto orgánico. Sin embargo, juega un papel más importante el cambio operado en f como consecuencia de la introducción de

compuesto reductor, ya que, como dijimos anteriormente, $k_r Nf \gg k_{red} [Ox]$ en la mayoría de los casos a circuito abierto (predominio de la recombinación).

Analicemos en detalle cómo depende f de la presencia de la sustancia reductora. El anterior modelo aproximado puede resolverse de forma analítica en el caso que nos ocupa. Aplicando estado fotoestacionario, podemos expresar la fracción de sitios ocupados por los radicales = $O_s^{+\bullet}$ en función de la concentración de electrones n :

$$f \approx \frac{Bk_1\alpha\Phi_0 + k_r n(k_1 N + k_{ox}^d [(RH_2)_s])}{2k_1 k_r N n} \left[1 - \sqrt{1 - \frac{4Bk_1^2 k_r \alpha \Phi_0 N n}{[Bk_1\alpha\Phi_0 + k_r n(k_1 N + k_{ox}^d [(RH_2)_s])]^2}} \right] \quad (6.40)$$

Suponiendo que $1 \gg \frac{4Bk_1^2 k_r \alpha \Phi_0 N n}{[Bk_1\alpha\Phi_0 + k_r n(k_1 N + k_{ox}^d [(RH_2)_s])]^2}$, podemos aplicar la

aproximación (6.21). En tal caso, el término con la raíz cuadrada quedará reducido a:

$$\frac{2Bk_1^2 k_r \alpha \Phi_0 N n}{[Bk_1\alpha\Phi_0 + k_r n(k_1 N + k_{ox}^d [(RH_2)_s])]^2}. \text{ Finalmente, reorganizando tendremos:}$$

$$f \approx \frac{Bk_1\alpha\Phi_0}{Bk_1\alpha\Phi_0 + k_r n(k_1 N + k_{ox}^d [(RH_2)_s])} \quad (6.41)$$

Si, además, establecemos que $Bk_1\alpha\Phi_0 \ll k_r n(k_1 N + k_{ox}^d [(RH_2)_s])$, se llega finalmente a:

$$f \approx \frac{Bk_1\alpha\Phi_0}{k_r n(k_1 N + k_{ox}^d [(RH_2)_s])} \quad (6.42)$$

Reescribiendo (6.42):

$$Nf \approx \frac{B\alpha\Phi_0}{k_r n} \left(\frac{Nk_1}{Nk_1 + k_{ox}^d [(RH_2)_s]} \right) \quad (6.43)$$

Estas aproximaciones parecen indicadas en tanto en cuanto el valor de B es pequeño para una capa nanoporosa, del orden del tamaño de partícula.¹⁸ Comparando con (6.22), observamos que ambas expresiones difieren en el factor

$$\left(\frac{Nk_1}{Nk_1 + k_{ox}^d [(RH_2)_s]} \right). \text{ Este factor es, en presencia de cualquier especie reductora,}$$

menor que 1. En consecuencia, en presencia de un reductor, el valor de Nf será siempre menor que en su ausencia, ya que los huecos pueden consumirse con el reductor sin necesidad de que sean atrapados, con lo que disminuye la velocidad de recombinación de los electrones (ec. (6.27)). A la vista de (6.39), toda disminución de Nf conducirá a un aumento del fotopotencial. Se deduce, pues, que la presencia de sustancia orgánica que se fotooxide ha de conducir invariablemente a un aumento del fotopotencial. En el caso que nos ocupa podemos explicitar más nuestro modelo. La velocidad del proceso de desdoblamiento de corriente vendrá dada por:

$$v_4 \approx B\alpha\Phi_0 \frac{k_{ox}^d [(RH_2)_s]}{k_1N + k_{ox}^d [(RH_2)_s]} \quad (6.44)$$

Teniendo en cuenta (6.42) y (6.44), los términos de generación y recombinación serán

$$\text{- Generación: } G(x) = v_0 + \frac{v_4}{B} = \alpha\Phi_0 \frac{k_1N + 2k_{ox}^d [(RH_2)_s]}{k_1N + k_{ox}^d [(RH_2)_s]} \quad (6.45)$$

- Recombinación:

$$R(x) = \frac{1}{B}(v_2 + v_5) = \alpha\Phi_0 \frac{k_1N}{k_1N + k_{ox}^d [(RH_2)_s]} + \frac{k_{red} [Ox]}{B} n \quad (6.46)$$

Igualamos ambos términos:

$$\alpha\Phi_0 \frac{k_1N + 2k_{ox}^d [(RH_2)_s]}{k_1N + k_{ox}^d [(RH_2)_s]} = \alpha\Phi_0 \frac{k_1N}{k_1N + k_{ox}^d [(RH_2)_s]} + \frac{k_{red} [Ox]}{B} n \quad (6.47)$$

Tras reordenamiento, concluimos que la concentración de electrones vendrá dada por:

$$n = n_{ph} \approx \frac{2B\alpha\Phi_0}{k_{red}[Ox]} \left(\frac{k_{ox}^d [(RH_2)_s]}{k_1N + k_{ox}^d [(RH_2)_s]} \right) \quad (6.48)$$

Suponiendo que el sistema verifica una isoterma tipo Langmuir para la adsorción del reductor, se obtiene:

$$n_{ph} \approx \frac{2B\alpha\Phi_0}{k_{red}[Ox]} \left(\frac{k_{ox}^d ab [RH_2]}{k_1N + a(k_1N + k_{ox}^d b) [RH_2]} \right) \quad (6.49)$$

donde a es la constante de equilibrio del proceso de adsorción y b es la concentración superficial de sitios de adsorción para la especie reductora. Finalmente, el fotopotencial vendrá dado por:

$$V_{ph} = \frac{kT}{e} m \ln \left[1 + \frac{2B\alpha\Phi_0}{k_{red}n_0[Ox]} \left(\frac{k_{ox}^d ab [RH_2]}{k_1N + a(k_1N + k_{ox}^d b) [RH_2]} \right) \right] \quad (6.50)$$

El efecto de la concentración de reductor presenta dos casos límite:

- a) Elevadas concentraciones de reductor: en este caso, $k_1N \ll a(k_1N + k_{ox}^d b) [RH_2]$. Por tanto, la ecuación (6.50) quedará como:

$$V_{ph} \approx \frac{kT}{e} m \ln \left[1 + \frac{2B\alpha\Phi_0}{k_{red}n_0[Ox]} \left(\frac{k_{ox}^d b}{k_1N + k_{ox}^d b} \right) \right] \quad (6.51)$$

El fotopotencial no varía con la cantidad de reductor en disolución, es decir, se produce su saturación.

- b) Bajas concentraciones de reductor: se cumple que $k_1N \gg a(k_1N + k_{ox}^d b) [RH_2]$.

En consecuencia:

$$V_{ph} \approx \frac{kT}{e} m \ln \left[1 + \frac{2B\alpha\Phi_0}{k_{red}n_0[Ox]} \frac{k_{ox}^d ab}{k_1N} [RH_2] \right] \quad (6.52)$$

Al aumentar la concentración de reductor, aumentará la de electrones fotogenerados en el film.

El efecto del reductor va a ser puesto de manifiesto experimentalmente usando como oxidante tanto el oxígeno como el Fe(III) 1 mM. Veamos los resultados para purga de oxígeno, con concentración de HCOOH variable (Fig. 6.10). Aunque no se muestran, de nuevo los fotopotenciales (con purga de O₂) para iluminación EE (0.287 V) y SE (0.252 V) son similares, siendo válida la aplicación del modelo descrito.

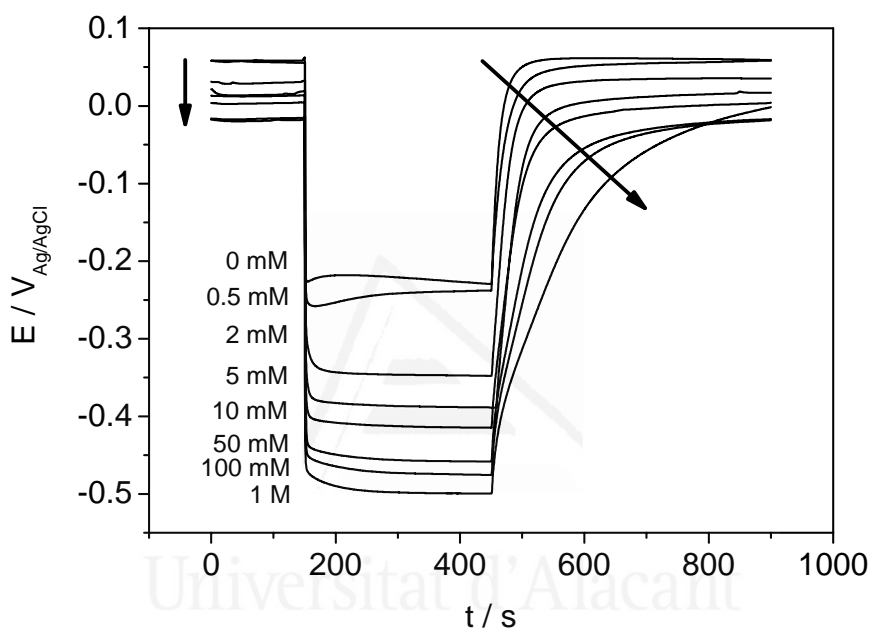


Figura 6.10 Transitorios potencial-tiempo para un electrodo de P25 en contacto con una disolución HClO₄ 0.1 M, con purga de O₂ y concentración variable de HCOOH. Las flechas señalan la tendencia al aumentar la concentración (la mayor concentración se encuentra en la punta de la flecha).

Como podemos observar, a medida que aumentamos la concentración de HCOOH, la relajación del potencial se decelera. En la Fig. 6.11 se recoge la variación de los potenciales estacionarios en oscuridad, bajo iluminación y del fotopotencial con la concentración de HCOOH.

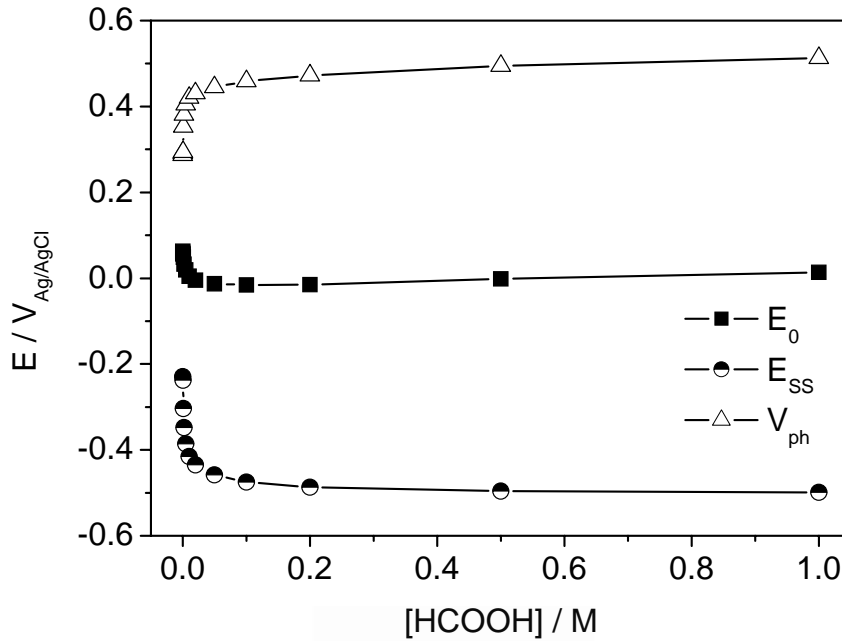


Figura 6.11 Variación con la concentración de HCOOH del fotopotencial (Δ), del potencial a circuito abierto en oscuridad (\blacksquare) y bajo iluminación (\bullet). Electrodo P25, disolución HClO_4 0.1 M, purga O_2 , iluminación EE.

Observamos las tendencias esperables. Al introducir el reductor, tanto el potencial estacionario en oscuridad como bajo iluminación se reducen a medida que aumenta la concentración. La reducción es menos acusada en oscuridad (entorno a 100 mV), debido únicamente a la adsorción del HCOOH como un anión (sección 1.3.2). El fotopotencial aumenta progresivamente hasta ser constante. Todas las curvas son tipo saturación, indicando la naturaleza superficial del fenómeno, debido a la adsorción del HCOOH.

Finalmente, vamos a comprobar la validez del modelo expuesto anteriormente. Ajustaremos los valores del potencial estacionario bajo iluminación (E_{ss}), dado que el ajuste de la magnitud del fotopotencial es más compleja, al estar afectada fuertemente por el valor de la concentración de electrones en oscuridad (ecuación 6.6), que a su vez depende de las concentraciones de oxidante y reductor. Si igualamos la ecuación (6.49) con la (6.5) y reordenamos queda:

$$E_{ss} = E_c - \frac{kT}{e} \ln \left\{ \left(\frac{2B\alpha\Phi_0}{N_c k_{red} [Ox]} \right) \frac{k_{ox}^d ab [RH_2]}{k_1 N + a(k_1 N + k_{ox}^d b) [RH_2]} \right\} \quad (6.53)$$

Admitiendo que la concentración de oxidante se mantiene constante, y que la concentración del reductor es baja ($k_1N \gg a(k_1N + k_{ox}^d b)[RH_2]$), entonces:

$$E_{ss} = \left[E_c - \frac{kT}{e} m \ln \left(\frac{2B\alpha\Phi_0 k_{ox}^d ab}{N_c k_1 N k_{red} [Ox]} \right) \right] - \frac{kT}{e} m \ln [RH_2] \quad (6.54)$$

Representando E_{ss} frente a $\ln[RH_2]$, obtendremos una línea recta, de pendiente

$-\frac{kT}{e} m$ y ordenada en el origen $\left[E_c - \frac{kT}{e} m \ln \left(\frac{2B\alpha\Phi_0 k_{ox}^d ab}{N_c k_1 N k_{red} [Ox]} \right) \right]$. En la Fig. 6.12 se

han ajustado los datos experimentales. Observamos una concordancia bastante buena entre el modelo y el experimento (a nivel semicuantitativo), en el rango de concentraciones de 0.2 mM a 20 mM. De la pendiente, se deduce un valor de m igual a 1.91.

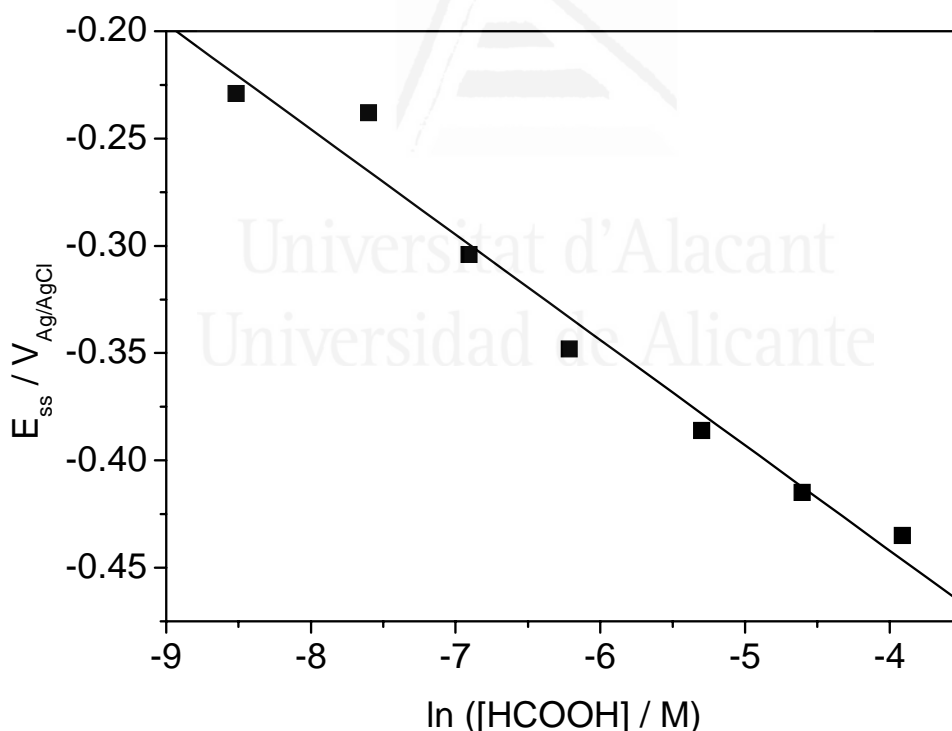


Figura 6.12 Ajuste de los datos experimentales de la variación del potencial a circuito abierto bajo iluminación con respecto a la concentración de HCOOH (electrodo P25, disolución HClO₄ 0.1 M, purga O₂, iluminación EE).

Cambiamos, ahora, el oxidante presente inicialmente. En este caso, repetimos el experimento anterior pero en presencia de una cantidad fija de Fe(NO₃)₃ 1 mM. El

fotopotencial para ambos tipos de iluminación es, de nuevo, similar (EE, 0.672 V; SE, 0.636 V). En la Fig. 6.13 aparece la variación de los transitorios de potencial con la concentración de fórmico. Tanto en el caso anterior (Fig. 6.12) como en presencia de Fe(III), la relajación del potencial se hace más lenta conforme aumenta la concentración del reductor; esto puede explicarse por una posible competencia por los sitios de adsorción entre el O₂ y el fórmico. En el caso del Fe(III), existe una complejación HCOOH/Fe(III)^{19,20} que podría impedir que el Fe(III) actúe como un oxidante eficaz.

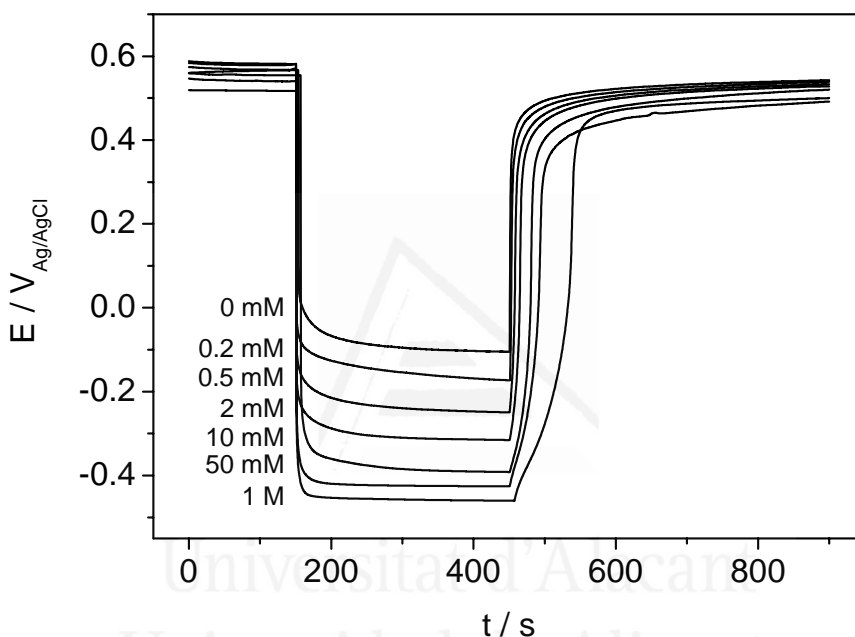


Figura 6.13 Transitorios potencial-tiempo para un electrodo de P25 en contacto con una disolución HClO₄ 0.1 M y Fe(NO₃)₃ 1 mM, con purga de N₂ y concentración variable de HCOOH.

Por otra parte, los potenciales en oscuridad e iluminación (Fig. 6.14) varían de forma similar al caso anterior (en presencia de oxígeno). En oscuridad, el potencial no varía tanto tras la adición de fórmico (unos 50 mV), lo que también sugiere que el fórmico no se adsorbe tan fuertemente sobre el TiO₂ en presencia de Fe(III), que se encuentra fijado en la superficie. No existe una aparente competencia por los sitios de adsorción, pero el Fe(III) parece afectar la adsorción de HCOOH. En cuanto al potencial bajo iluminación y el fotopotencial, disminuye y aumenta, respectivamente, al aumentar la concentración de fórmico, tal y como era de esperar.

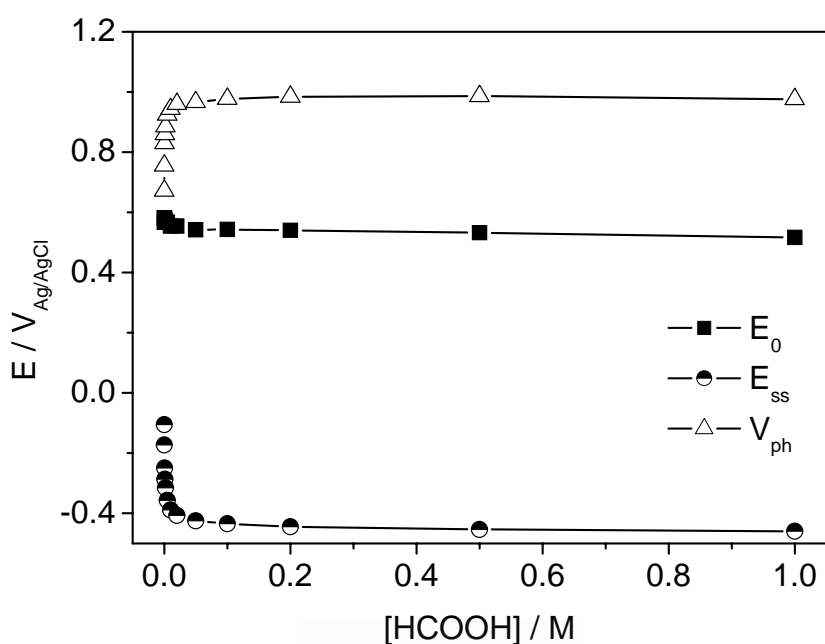


Figura 6.14 Variación con la concentración de HCOOH del fotopotencial (Δ), del potencial a circuito abierto en oscuridad (\blacksquare) y bajo iluminación (\bullet). Electrodo P25, disolución HClO₄ 0.1 M y Fe(NO₃)₃ 1 mM, purga N₂

De nuevo, el modelo se puede comprobar ajustándolo de forma parecida a como se hizo en presencia de oxígeno (Fig. 6.15).

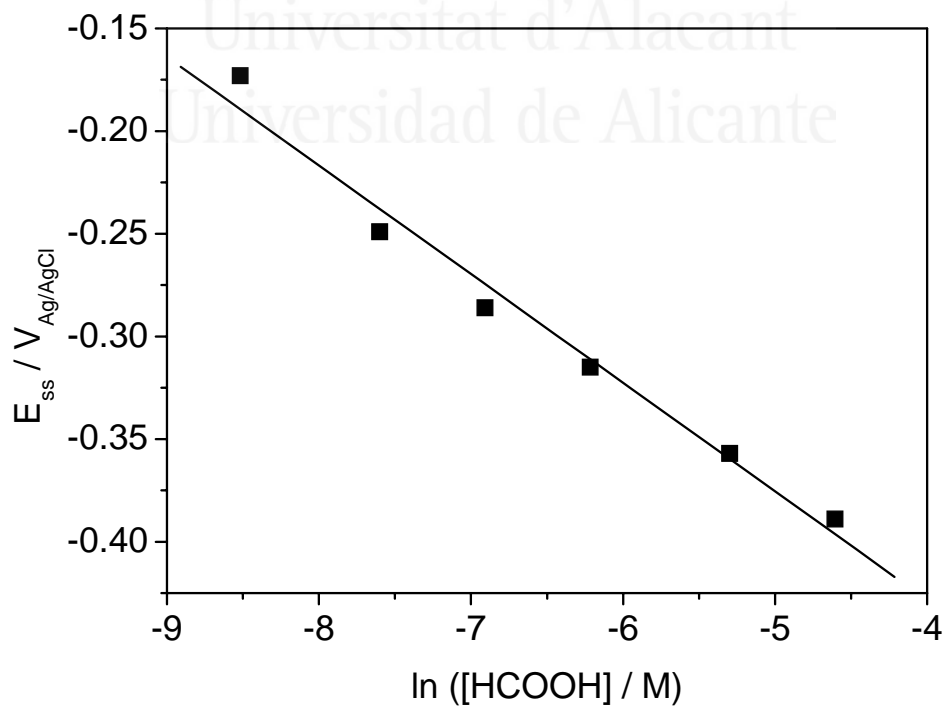


Figura 6.15 Ajuste de los datos experimentales del potencial a circuito abierto bajo iluminación frente concentración de HCOOH. Electrodo P25, disolución HClO₄ 0.1 M y Fe(NO₃)₃ 1 mM, purga N₂, iluminación EE.

El modelo se verifica en el rango de concentraciones de 0.2 mM a 10 mM, a nivel semicualitativo. Del ajuste de la pendiente, se deduce un valor de m igual a 2.06, similar al encontrado en el caso del oxígeno.

Para finalizar con los estudios con oxidantes y reductores, se fijó inicialmente la concentración del reductor (HCOOH) y se varió la del oxidante (Fe(III)). En la Fig. 6.16 se muestran algunos de los transitorios de potencial registrados.

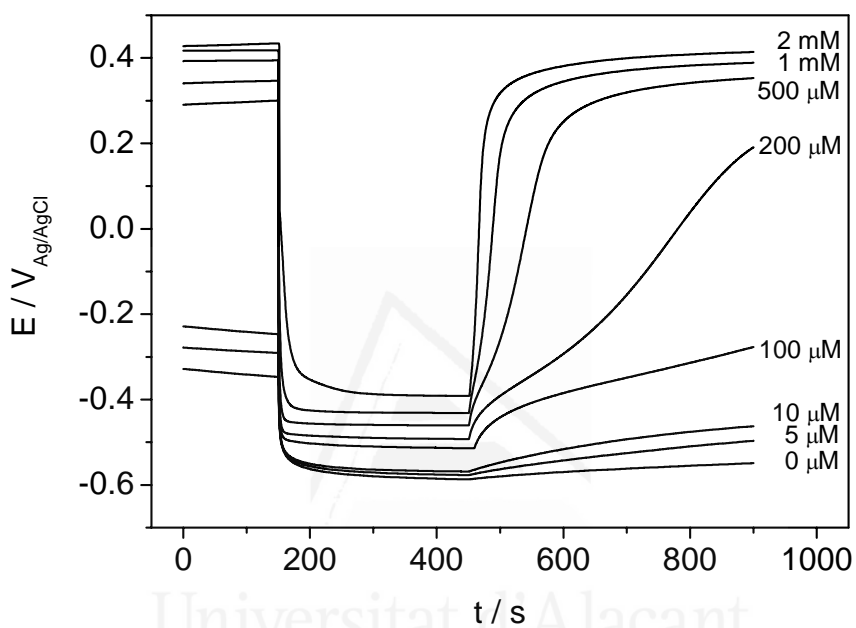


Figura 6.16 Transitorio potencial-tiempo para un electrodo de P25 en contacto con una disolución HClO_4 0.1 M y HCOOH 200 mM, con purga de N_2 y concentración variable de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

En este caso, no se distinguen dos comportamientos diferentes según el rango de concentraciones empleado, tal y como ocurría para la fotooxidación del agua (Fig. 6.8). De forma monótonamente creciente, se produce una disminución en la relajación del potencial al aumentar la concentración del oxidante. La introducción del Fe(III) modifica sustancialmente el potencial en oscuridad, aumentándolo debido a la sucesiva adsorción de Fe(III) en la superficie del TiO_2 (Fig. 6.17). El potencial bajo iluminación crece de forma aproximadamente lineal con el aumento de la concentración. Como ocurría en ausencia de reductor (Fig. 6.9), el fotopotencial presenta un máximo, entorno a 200-500 μM .

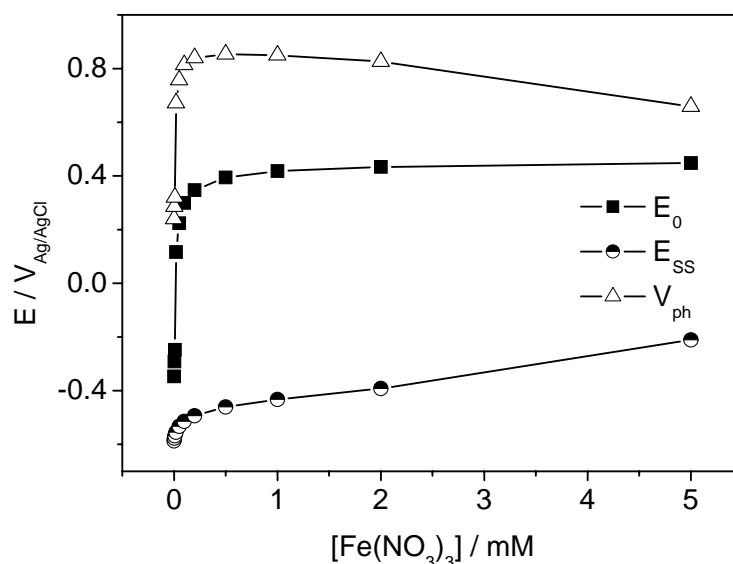


Figura 6.17 Variación con la concentración de Fe(NO₃)₃ del fotopotencial (△), del potencial a circuito abierto en oscuridad (■) y bajo iluminación (●). Electrodo P25, disolución HClO₄ 0.1 M y HCOOH 200 mM, purga N₂

Por último, comprobamos la validez del modelo teórico expuesto. Representando E_{ss}

frente a $\ln[Ox]$, obtendremos una línea recta, de pendiente $+\frac{kT}{e}m$ y ordenada en el

origen $\left[E_c - \frac{kT}{e} m \ln \left(\frac{2B\alpha\Phi_0}{N_c k_{red}} \frac{k_{ox}^d ab [RH_2]}{k_1 N + a(k_1 N + k_{ox}^d b) [RH_2]} \right) \right]$. Tal y como podemos

comprobar en la Fig. 6.18, el ajuste es aceptable en el rango de 0.05 a 2 M. De la pendiente, se deduce un valor de m igual a 1.44. En este caso, existe una desviación significativa de la linealidad, lo que sólo da una validez cualitativa al modelo.

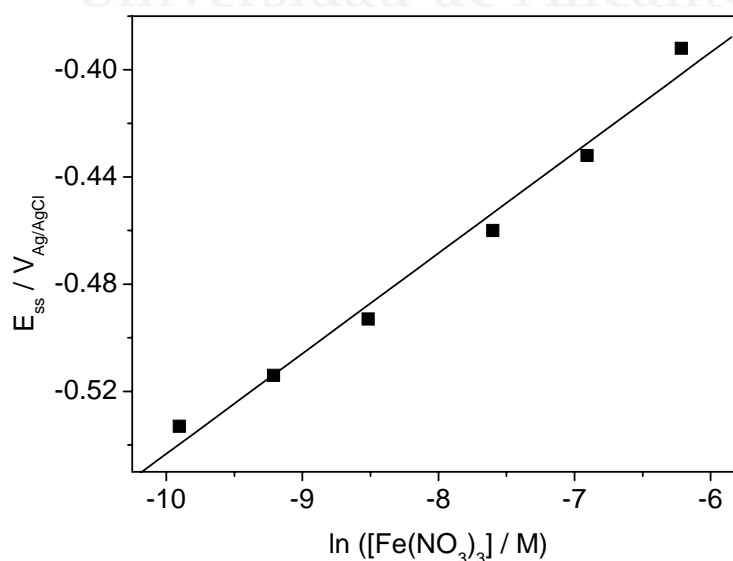


Figura 6.18 Ajuste de los datos experimentales de la variación del potencial a circuito abierto bajo iluminación con respecto a la concentración de Fe(NO₃)₃ (Electrodo P25, disolución HClO₄ 0.1 M y HCOOH 200 mM, purga N₂, iluminación EE).

6.3. Estudio de la extensión espacial del fotopotencial.²¹

El transporte de portadores de carga fotogenerados a través de la matriz semiconductor determina, en gran medida, el comportamiento de las películas de semiconductores nanocristalinos. En contraposición a los fotoelectrodos semiconductores másicos, donde la migración en la región de carga espacial es de elevada importancia, la difusión es el principal mecanismo de transporte electrónico a través de la capa nanoporosa.¹⁵ Se han aplicado diferentes técnicas electroquímicas para estudiar el transporte electrónico. En la mayoría de las ocasiones, se han empleado condiciones de corto circuito,²² como en la espectroscopía de fotocorriente con intensidad modulada (IMPS)²³ y en las medidas de transitorios de fotocorriente con pulsos láser.²⁴ La condición de corto circuito implica una transferencia continua de electrones desde la estructura nanoporosa hacia el sustrato conductor. Se cree que podría existir un gradiente de campo eléctrico cerca de la interfase semiconductor-sustrato, lo que podría complicar el análisis de los resultados experimentales en base a la ecuación de difusión.²⁵ Aunque las medidas de fotopotencial estarían libres de tales complicaciones, sólo en unos cuantos artículos han sido usadas para estudiar el transporte electrónico. Concretamente, se ha hecho algún trabajo con espectroscopía de fotovoltaje con intensidad modulada (IMPS)²³ y transitorios de fotovoltaje con pulsos láser.²⁵

A continuación, mostramos cómo la técnica del microscopio de barrido para la caracterización de semiconductores (SMSC)^{26,27} puede ser empleada para obtener valores promedio para la longitud de difusión de los electrones de electrodos semiconductores nanocristalinos, bajo condiciones de circuito abierto. Esta técnica de barrido con punto láser puede proporcionar imágenes para diferentes tipos de fotoefectos, como ha sido demostrado previamente en investigación fundamental e industrial relacionada con semiconductores.²⁸⁻³¹ Concretamente, aplicamos la técnica SMSC para estudiar los electrodos nanoporosos de anatasa modificados con catecol o ácido salicílico. Es conocido que estos compuestos forman complejos de transferencia de carga excitables en el visible.³² Este estudio está motivado por algunos resultados de nuestro laboratorio,^{33,34} que indican una separación de carga muy eficaz bajo fotoexcitación de los complejos de transferencia de carga superficiales. Además de su interés intrínseco en el área de sensibilización y fotocatalisis, estos sistemas son aptos para estudios donde se emplee excitación con luz visible, como se requiere en nuestro sistema experimental.

6.3.1. Preparación, montaje del electrodo y detalles experimentales.

Los electrodos de TiO_2 fueron preparados a partir de una dispersión acuosa (0.6 g/mL) de nanopartículas comerciales de anatasa (Alfa Aesar, 32 nm APS). Se extendieron 10 μL de esta dispersión sobre 1 cm^2 de un sustrato conductor transparente de FTO. Previamente, se practicó una hendidura en medio del sustrato para quitar una tira de la capa conductora, definiéndose dos áreas eléctricamente aisladas. Las películas de TiO_2 , de 1 μm de espesor, fueron recocidas en aire a 450°C durante media hora. El contacto eléctrico fue realizado con resina epoxy conductora (*Electron Microscopy Sciences*) sobre una sola de las zonas, que fue recubierta con otra capa de resina epoxy no conductora (Fig. 6.19a).

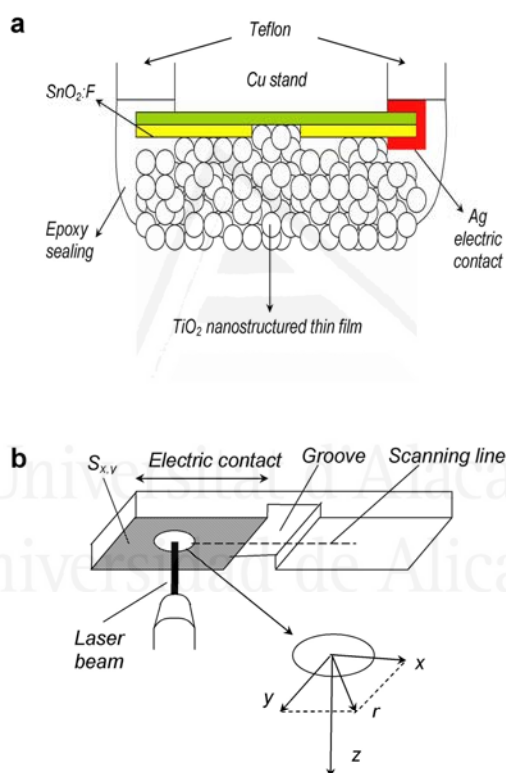


Figura 6.19 (a) Esquema del montaje del electrodo nanoestructurado, (b) esquema de la muestra, incluyendo la posición del láser y los ejes del sistema de referencia.

Las imágenes de fotopotencial fueron obtenidas con el SMSC con luz lentamente modulada.^{26,27} En los experimentos de SMSC, se focaliza un haz láser sobre la superficie del electrodo semiconductor empleando un microscopio óptico invertido (ver Capítulo 3, sección 3.1.3.e.). A medida que viaja la plataforma, el punto iluminado sobre el electrodo se mueve, haciendo posible relacionar el fotopotencial medido con la posición del punto láser focalizado (Fig. 6.19b).

En estos experimentos, las imágenes están compuestas por una serie de barridos adquiridos a 3 puntos/s, con un láser de Ar⁺ (514.5 nm) de 110 mW de potencia (Melles Griot), acoplado con un filtro de densidad neutra de 1.050 unidades de absorbancia. El láser fue focalizado con un objetivo de 10 aumentos, definiendo un punto con un diámetro de 40 μm sobre la superficie del electrodo. La potencia de iluminación sobre la superficie (al salir del microscopio invertido) fue de 86 μW, medida con un medidor de potencia óptica (Oriel, modelo 70310), equipado con un fotodiodo (Thermo Oriel, modelo 71638). La célula electroquímica acoplada al SMSC fue una célula convencional de 3 electrodos, purgada con nitrógeno (u oxígeno). El contraelectrodo y el electrodo de referencia fueron un hilo de Pt y un electrodo Ag/AgCl/KCl (3.5 M), respectivamente. La disolución de trabajo fue HClO₄ 0.1 M, con catecol 14.5 mM o ácido salicílico 13.5 mM.

6.3.2. Modelo analítico para los mapas de fotopotencial.

Presentamos, en primer lugar, el modelo que describe la dependencia del fotopotencial con la posición del punto iluminado. Como se ha mencionado anteriormente (Capítulo 1, sección 1.4.3), en electrodos semiconductores nanocristalinos, el transporte electrónico ocurre principalmente siguiendo un mecanismo de difusión, ya que ningún campo eléctrico macroscópico puede ser soportado por la matriz porosa, que está permeada por el electrolito.¹⁵ Esto es resultado del eficaz apantallamiento de los electrones fotogenerados por los cationes del electrolito. Asumiendo tanto una excitación unidimensional del láser focalizado sobre la muestra, como un proceso de recombinación de primer orden para los electrones, la concentración estacionaria de electrones sería:

$$D\nabla^2 n(x,y,z) - \frac{n(x,y,z) - n_0}{\tau} = 0 \quad (6.55)$$

donde D es el coeficiente de difusión efectivo (cm^2s^{-1}), ∇^2 es el operador Laplaciano, τ es el tiempo de vida medio de los electrones (s), n y n_0 son las concentraciones de los electrones (cm^{-3}) bajo iluminación y en oscuridad, respectivamente. El coeficiente de difusión es efectivo, ya que su valor está afectado tanto por la difusión simultánea de los iones en el electrolito como por la existencia de trampas que impiden el proceso de transporte electrónico. En la ecuación (6.55) no aparece un término explícito para la generación, ya que se considera que todos los electrones son generados en el

segmento -a través de la delgada película- iluminado por el láser. En el espacio circundante, los electrones pueden difundir o reaccionar, fenómenos tenidos en cuenta en la ecuación (6.55).

Dado que el láser focalizado se localiza lejos de los bordes de la película nanoestructurada, podemos considerar una simetría axial para la concentración de electrones fotogenerados, siendo la fuente de electrones unidimensional, e infinito el medio donde los electrones difunden. La concentración de los electrones fotogenerados alrededor del segmento iluminado por el láser será una función de las tres coordenadas espaciales, $n - n_0 = f(r, \varphi, z)$, tal y como se muestra en la Fig. 6.19b. Bajo condiciones de circuito abierto, los electrones no difunden en una dirección perpendicular a las superficies externas de la película nanocristalina. Si tenemos en cuenta que la película semiconductor es suficientemente fina, la generación electrónica se puede considerar constante a lo largo del eje z . Estos dos últimos factores implican que la concentración de electrones fotogenerados no dependerá de las coordenadas z y φ , siendo únicamente función de la distancia radial, r , al segmento iluminado. Por tanto, la ec. (6.55) se puede escribir en coordenadas cilíndricas como:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dn}{dr} \right) - \frac{n - n_0}{D\tau} = 0 \quad (6.56)$$

La ec. (6.56) puede ser reescrita como una ecuación de Bessel modificada de orden cero, cuya solución general es:

$$n - n_0 = A I_0 \left(\frac{r}{\sqrt{D\tau}} \right) + B K_0 \left(\frac{r}{\sqrt{D\tau}} \right) \quad (6.57)$$

donde A y B son constantes, e I_0 y K_0 son las funciones de Bessel modificadas de orden cero, de primera y segunda clase respectivamente. En nuestro caso, el valor de A es necesariamente cero, ya que I_0 crece a medida que r aumenta. Tal comportamiento para $n - n_0$, obviamente, no tiene sentido físico. Por tanto:

$$n - n_0 = B K_0 \left(\frac{r}{\sqrt{D\tau}} \right) \quad (6.58)$$

Por otra parte, la constante B puede ser determinada teniendo en cuenta la velocidad de generación. Ésta puede ser calculada en base al número de electrones por unidad de tiempo que cruzan una superficie cilíndrica de radio ε y de altura el espesor de la película nanoestructurada, d , y cuyo eje coincide con el eje z (segmento iluminado). Cuando ε se aproxima a cero, todos los electrones generados en la fuente unidimensional cruzan la superficie cilíndrica, y además el término de recombinación tiende a cero. Podemos escribir entonces:

$$G = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{A_\varepsilon} \bar{J}_n d\bar{S} \quad (6.59)$$

donde \bar{J}_n es el flujo difusivo de electrones definido por la primera ley de Fick, en coordenadas cilíndricas, y $d\bar{S}$ y A_ε son el elemento diferencial de superficie del cilindro en consideración y su área superficial lateral, respectivamente. La ec. (6.59) puede ser desarrollada para dar:

$$G = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{A_\varepsilon} \left(-D \frac{dn}{dr} \right) dS = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left[\left(-D \frac{d(BK_0)}{dr} \right) \int_{A_\varepsilon} dS \right] = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left[\left(-DB \frac{dK_0}{dr} \right) \times 2\pi\varepsilon d \right] \quad (6.60)$$

Además, dado que el radio del cilindro tiende a cero, podemos aproximar la función de Bessel de acuerdo a:

$$K_0 \left(\frac{r}{\sqrt{D\tau}} \right) \cong -\ln \left(\frac{r}{\sqrt{D\tau}} \right) \quad (6.61)$$

y, por tanto:

$$\left(\frac{dK_0}{dr} \right)_{r=\varepsilon} = -\frac{1}{\varepsilon} \quad (6.62)$$

Sustituyendo la ec. (6.62) en (6.60), obtenemos:

$$B = \frac{G}{2\pi dD} \quad (6.63)$$

Finalmente, la solución particular que buscamos será:

$$n - n_0 = \frac{G}{2\pi dD} K_0\left(\frac{r}{\sqrt{D\tau}}\right) = \frac{G}{2\pi dD} K_0\left(\frac{r}{L}\right) \quad (6.64)$$

donde L es la longitud de difusión electrónica promedio. En coordenadas rectangulares, la ec. (6.64) se escribiría:

$$n - n_0 = \frac{G}{2\pi dD} K_0\left(\sqrt{\frac{x^2 + y^2}{D\tau}}\right) \quad (6.65)$$

La Fig. 6.20 muestra las gráficas tridimensionales para la concentración de electrones fotogenerados (predichos por la ec. (6.65)), para varios valores de la longitud de difusión, L ($L = \sqrt{D\tau}$).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

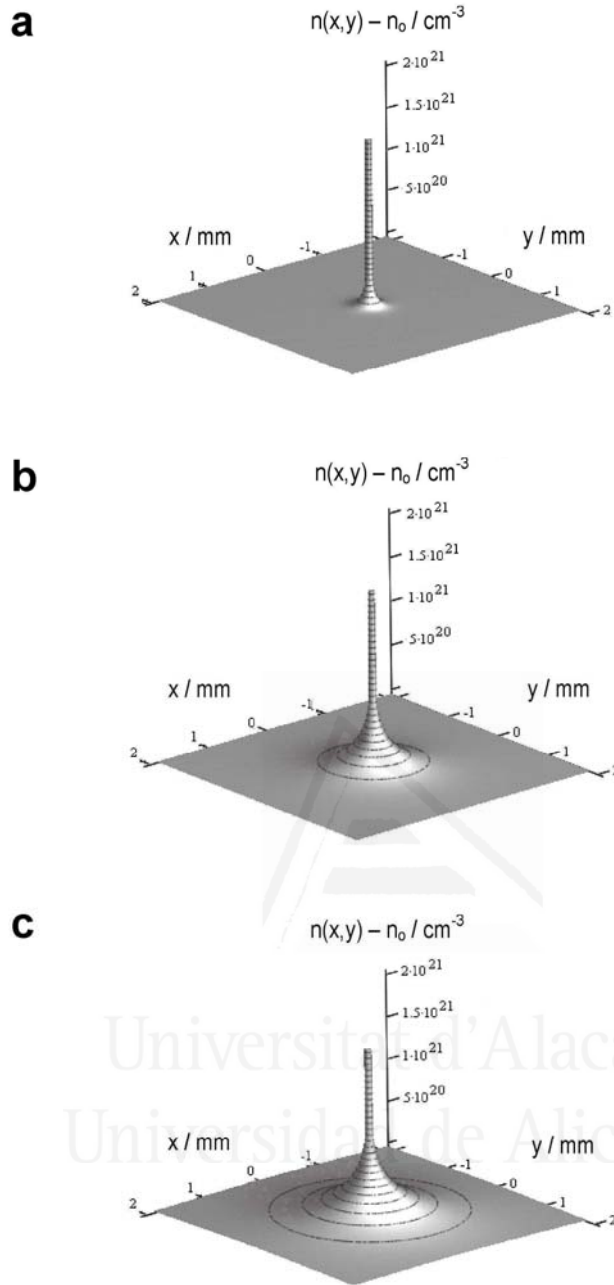


Figura 6.20 Curvas tridimensionales teóricas para la concentración de electrones fotogenerados de acuerdo con la ec. (6.65), y para diferentes valores de la longitud de difusión. (a) $L = 0.1 \text{ mm}$, (b) $L = 0.5 \text{ mm}$ y (c) $L = 1.0 \text{ mm}$. El punto iluminado se encuentra en el origen. $D = 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $n_0 = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $G = 1.9 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $d = 10^{-4} \text{ cm}$.

Como era de esperar, en el origen (punto láser), la concentración de electrones fotogenerados es máxima, y disminuye rápidamente con la distancia. A medida que aumenta el valor de L , los electrones fotogenerados se encuentran en mayor concentración y a mayores distancias respecto al origen. Debe indicarse que, la concentración de electrones fotogenerados depende fuertemente de la posición, lo que, en rigor, debería conducir a valores de D y τ^{25} dependientes de la posición. Esta

dependencia no se contempla en este modelo, que es, por tanto, sólo aproximado.³⁵ De todas maneras, el parámetro que se va a medir experimentalmente es la longitud de difusión. Se ha publicado que D aumenta y τ disminuye a medida que lo hace la densidad electrónica, compensándose ambas, lo que da un valor de longitud de difusión que depende débilmente con la concentración de electrones.²³ En consecuencia, podemos realmente considerar que L es virtualmente independiente de la posición en la película semiconductor, lo que valida nuestra aproximación, al menos a un nivel semicuantitativo.

Como se ha mencionado previamente, los experimentos que se van a mostrar corresponden a medidas de fotopotencial (sección 6.3.3). Obtengamos una expresión para el fotopotencial tal y como se mide en los experimentos con SMSC. Como mencionamos en la sección 6.2.1, el fotopotencial para una película nanocristalina soportada sobre un sustrato conductor puede ser definido como:^{1, 2, 36}

$$V_{ph} = \frac{kT}{e} m \ln \left(1 + \frac{n_{ph}}{n_0} \right) = \frac{kT}{e} m \ln \left(1 + \frac{n - n_0}{n_0} \right) \quad (6.66)$$

donde k es la constante de Boltzmann, e es la carga del electrón, m es un factor de idealidad constante relacionado con la distribución de trampas electrónicas, T es la temperatura absoluta, y n_{ph} es la concentración de electrones fotogenerados que, en nuestro caso, es función de la posición. Por lo tanto, resulta adecuado sustituir n_{ph} de la ec. (6.66) por la concentración promedio de electrones en la interfase entre la película nanoestructurada y el sustrato conectado eléctricamente, $\langle n_{ph} \rangle$. El resto de electrones se equilibrarán con aquellos en la capa de FTO no conectada, desplazando su nivel de Fermi. $\langle n_{ph} \rangle$ se calculará de acuerdo con:

$$\langle n - n_0 \rangle = \langle n_{ph} \rangle = \frac{1}{A_{x,y}} \iint_{S_{x,y}} (n - n_0) dx dy \quad (6.67)$$

donde $n - n_0$ (en cm^{-3}) viene dado por la ec. (6.65), y $A_{x,y}$ denota el área de la superficie contactada ($S_{x,y}$), cuyo potencial está siendo medido. Combinando las ecuaciones (6.66) y (6.67), el fotopotencial puede ser calculado como:

$$V_{ph} = \frac{kT}{e} m \ln \left[1 + \frac{1}{n_0} \left[\frac{1}{A_{x,y}} \iint_{S_{x,y}} (n - n_0) dx dy \right] \right] \quad (6.68)$$

La ecuación (6.68) será la base para la determinación teórica de los mapas de fotopotencial. Concretamente, la ecuación será evaluada de acuerdo con el esquema presentado en la Fig. 6.21a.

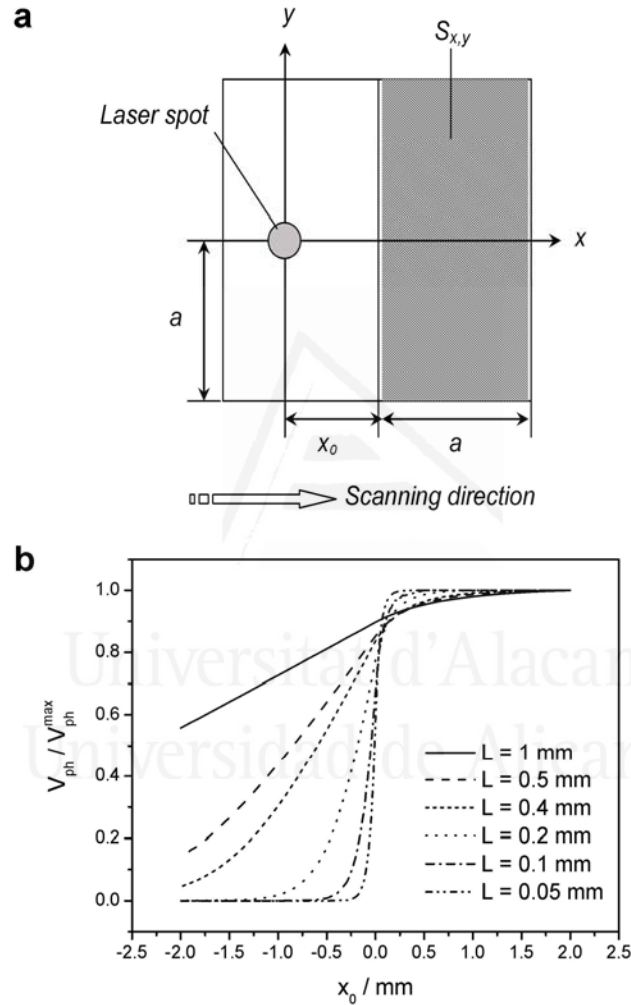


Figura 6.21 (a) Esquema con los parámetros geométricos empleados en el cálculo del fotovoltaje. (b) Perfiles de fotopotencial teóricos en función de la distancia del punto láser a la hendidura (x_0), para diferentes valores de la longitud de difusión, L . $G = 1.9 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $n_0 = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $A_{x,y} = 0.5 \text{ cm}^2$, $D = 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $d = 10^{-4} \text{ cm}$.

El origen del sistema de referencia estará localizado en el punto láser, y la integración se realizará para diferentes posiciones de la región de integración de anchura a , a lo largo del eje x . Estas diferentes posiciones serán definidas por el valor x_0 , que se

corresponde con la distancia entre el punto iluminado y el límite izquierdo de la región de integración. Por tanto, el fotopotencial dependerá paramétricamente de x_0 :

$$V_{ph}(x_0) = \frac{kT}{e} m \ln \left[1 + \frac{1}{n_0} \left[\frac{1}{A_{x,y}} \int_{-a}^{+a} \int_{x_0}^{x_0+a} (n - n_0) dx dy \right] \right] \quad (6.69)$$

La Fig. 6.21b muestra los valores calculados de V_{ph} a partir de la ec. (6.69) (normalizados con respecto al valor máximo de fotopotencial) para un electrodo nanoestructurado de $10 \times 10 \text{ mm}^2$ con una área superficial contactada de $A_{x,y} = 5 \times 10 \text{ mm}^2$. El cálculo se ha realizado para $-2 \leq x_0 / \text{mm} \leq +2$, en concordancia con la zona escaneada en los experimentos reales y para diferentes valores de L , considerando la velocidad de generación empleada en los experimentos ($1.9 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$). El valor tomado de n_0 ha sido de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, ya que éste es un valor aceptado para la concentración de defectos dadores en muestras nanoscópicas de anatasa.³⁷ Como se observa, la extensión espacial del fotopotencial depende fuertemente de L .

6.3.3. Sensibilización superficial inducida por el catecol.

En la Fig. 6.22a se muestran las medidas de fotopotencial para un electrodo de nanopartículas de anatasa, de 1 μm de espesor, en contacto con una disolución de catecol desoxigenada. La dirección del barrido rápido (línea a línea) es el eje x.

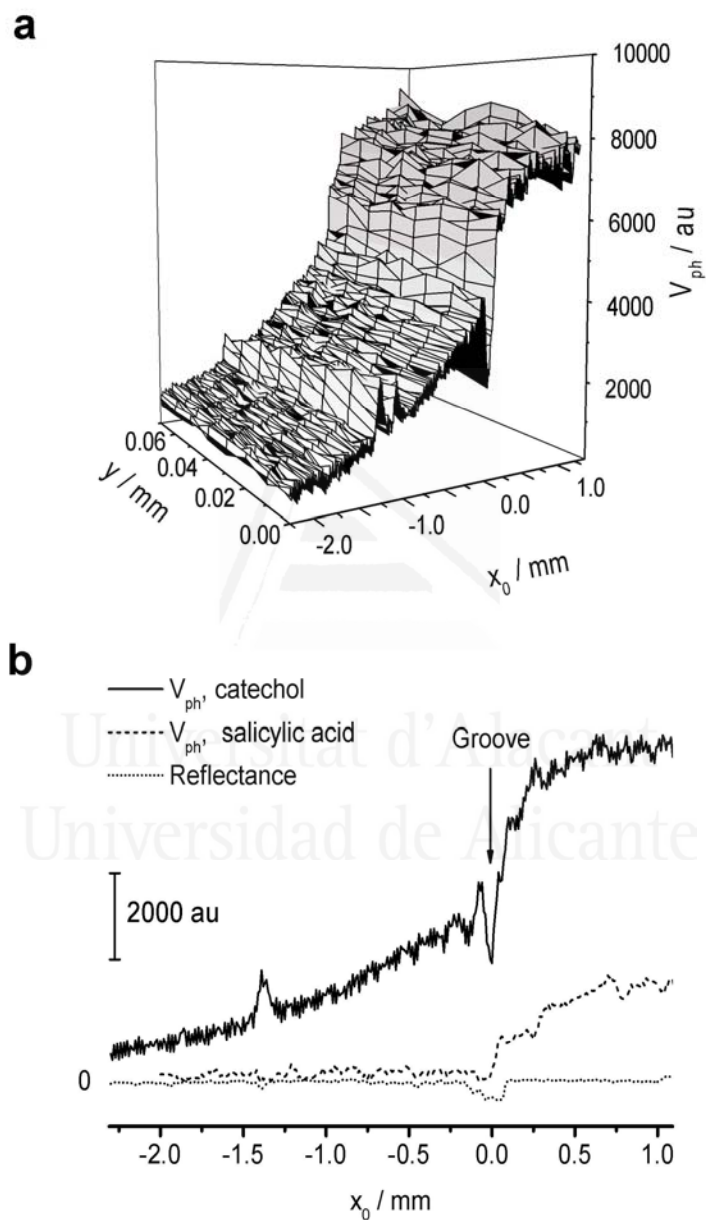


Figura 6.22 (a) Curva tridimensional experimental para el fotopotencial de un electrodo de anatasa en contacto con una disolución HClO_4 0.1 M y catecol 14.5 mM, purgada con N_2 . (b) Perfil fotopotencial-posición para una línea de escaneo del láser de la Fig. 6.22a. También se muestra un perfil correspondiente con una disolución HClO_4 0.1 M y ácido salicílico 13.5 mM, junto con el perfil de reflectancia, que muestra la posición de la hendidura.

Como se observa, el fotopotencial medido es virtualmente idéntico para diferentes líneas de barrido. Este hecho está de acuerdo con la geometría del sistema y, más concretamente, con que la región de barrido está suficientemente separada de los límites o bordes del electrodo. De no ser así, no podríamos considerar que los electrones difunden en un medio infinito. La Fig. 6.22b muestra el perfil de fotopotencial a lo largo del eje x , para el mismo electrodo, en presencia de catecol o ácido salicílico disueltos. Además, se incluye el perfil de reflectancia. Esta última curva permite localizar la hendidura practicada sobre la capa de FTO (como una bajada en la reflectancia) y, por tanto, las zonas del electrodo conectadas ($x_0 > 0$) y no conectadas ($x_0 < 0$) eléctricamente. Si comparamos las curvas de la Fig. 6.21b con las experimentales en la Fig. 6.22, observamos que el modelo propuesto reproduce el comportamiento encontrado en los experimentos de SMSC. De forma más cuantitativa, podemos decir que bajo las presentes condiciones experimentales, L alcanza un valor tan alto como 0.4 mm para el electrodo de anatasa nanocristalino modificado con catecol. Tal valor es mucho mayor que los valores determinados por Peter y col.²³ en el caso de células solares sensibilizadas con colorante, que eran de entorno a 0.01-0.02 mm, como se ha deducido a partir de experimentos de IMVS e IMPS.

Se podría argumentar que un valor tan alto de L estaría relacionado con el transporte electrónico a través de la capa inferior de FTO sin contactar y a través de la hendidura entre ambas capas de FTO, desplazando su potencial hacia valores más negativos, lo que implicaría la aparición de un pequeño gradiente de potencial entre ambas regiones de FTO. Para hendiduras muy estrechas (menores de 100 μm) y potenciales aplicados en la región de acumulación, puede ocurrir transferencia electrónica a través de la hendidura.^{38, 39} En nuestro caso, la hendidura tiene más de 300 μm de anchura (ver el perfil de reflectancia en la Fig. 6.22b) y el electrodo está bajo circuito abierto. Estas condiciones hacen muy improbable que el transporte electrónico a través del FTO pueda jugar un papel importante. En cualquier caso, nuestros datos experimentales descartan esta posibilidad; si el transporte ocurriese vía la capa de FTO sin conectar, entonces el potencial medido no dependería de la posición para $x_0 < 0$ (es de esperar que toda la capa de FTO sin contactar tenga el mismo potencial), hecho que claramente no ocurre en el experimento correspondiente al catecol.

Se hizo un experimento análogo en presencia del ácido salicílico (13.5 mM), que también condujo a la sensibilización al visible del electrodo nanoestructurado de anatasa. Esto debería permitirnos comprobar la especificidad química de la extensión

espacial del fotoefecto. Como se observa, la elevada extensión espacial de la distribución de electrones fotogenerados encontrada para el catecol no ocurre en el caso del ácido salicílico, bajo condiciones experimentales similares: la longitud de difusión de los electrones en presencia del ácido salicílico es, al menos, un orden de magnitud inferior que en el caso del catecol. Además, las señales obtenidas con ácido salicílico son menos intensas que las correspondientes al catecol. Esto es debido al hecho de que, aun cuando ambos compuestos pueden formar complejos de transferencia de carga en la superficie de TiO_2 ,³² no absorben la luz visible en la misma extensión. Como se ha evidenciado mediante espectroscopía UV-visible, el complejo Ti(IV) -catecol absorbe luz visible más fuertemente que el complejo Ti(IV) -ácido salicílico.

Obviamente, el elevado valor de L en presencia del catecol debería ser una consecuencia del elevado valor del coeficiente de difusión de los electrones, su tiempo de vida media, o bien de ambos. En este contexto, las trampas electrónicas parecen jugar un importante papel, no sólo en el transporte electrónico⁴⁰ sino también en la reactividad electrónica.⁴¹ Cualquier alteración de su concentración y distribución energética debería afectar a la longitud de difusión de los electrones. En muestras formadas por nanopartículas sinterizadas, el estado de las interfases óxido/disolución y óxido/óxido (bordes de grano) debería afectar significativamente el transporte de carga, ya que se supone que un elevado número de trampas electrónicas están situadas en estas interfases.^{42,43} Recientemente, Yanagida y col.^{44,45} han mostrado que la adsorción de colorantes en la superficie de electrodos nanoporosos de TiO_2 favorece el transporte electrónico gracias a la modificación de la distribución energética de las trampas electrónicas superficiales. Un efecto similar podría operar cuando la superficie de TiO_2 se modifica con adsorbatos que formen complejos de transferencia de carga superficiales, como el catecol o ácido salicílico.

En principio, la densidad y nivel energético de las trampas electrónicas pueden ser estimadas aproximadamente a partir de experimentos de voltametría cíclica. De hecho, la región de bajo potencial está caracterizada por la aparición de corrientes capacitivas ligadas al llenado/vaciado de los estados de la banda de conducción y de la banda prohibida (ver Capítulo 4). La Fig. 6.23 muestra los voltagramas cíclicos obtenidos en presencia y ausencia de catecol para un electrodo nanoporoso de anatasa.

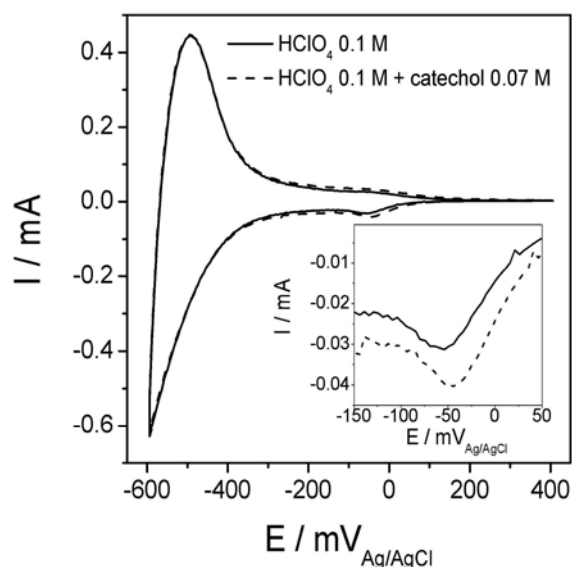


Figura 6.23 Voltagramas cíclicos para un electrodo de anatasa en contacto con una disolución HClO_4 0.1 M, purgada con N_2 , en presencia y ausencia de catecol 0.07 M. Inset: detalle del pico catódico asociado con el llenado de trampas electrónicas en la banda prohibida. Velocidad de barrido, 10 mVs^{-1} . Área expuesta del electrodo, 2.4 cm^2 .

Además de los estados monoenergéticos de la banda prohibida asociados con el pico catódico a $-0.05 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$, las corrientes capacitivas que aparecen a potenciales menores que $-0.2 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ están probablemente ligadas a la ocupación de estados de la banda prohibida siguiendo una distribución exponencial hasta el borde inferior de la banda de conducción,⁴⁶ o bien directamente de la banda de conducción (ver Capítulo 4). Por tanto, el catecol adsorbido no afecta (aparentemente) a los estados de la banda prohibida, incluyendo los monoenergéticos asociados con el pico voltamétrico a -0.05 V .⁴⁶⁻⁴⁹ Tal comportamiento contrasta con el descrito por de la Garza y col. para electrodos nanocristalinos de anatasa modificados con dopamina.⁴⁹ En nuestro caso, no parece razonable invocar un desplazamiento de energía de los estados trampa hacia valores de energía menos negativos para racionalizar el particularmente elevado valor de L , experimentalmente encontrado en presencia de catecol. Debería destacarse que, en el caso presente, el tiempo de vida media del electrón está principalmente relacionado con la rápida recombinación de los electrones con los cationes radicales en superficie formados tras la inyección de carga.³² En línea con esto, la saturación del electrolito con oxígeno no produjo cambios significativos en el comportamiento experimental. La falta de movilidad de los huecos (y las especies oxidadas, que son productos de condensación fotogenerados³³) probablemente conduce a un elevado tiempo de vida media del electrón y, por tanto, de su longitud de difusión. Una indicación de este elevado tiempo de vida medio puede ser deducido a partir del lento decaimiento del potencial a circuito abierto observado para un electrodo

de anatasa nanocristalino bajo iluminación a 514.5 nm, y en contacto con una disolución ácida de catecol purgada con N₂.²¹

Como se ha mencionado antes, la longitud de difusión es mucho menor en presencia del ácido salicílico. Se cree que hay dos factores detrás de tal comportamiento:

- 1) La concentración estacionaria de los electrones fotogenerados es mucho menor que en el caso del catecol, como se observa del valor máximo del fotoefecto (Fig. 6.22b). Es sabido que el coeficiente de difusión aumenta con la concentración de electrones en la banda de conducción y por tanto, el valor promedio de D para el ácido salicílico debería ser mucho menor que el del catecol.
- 2) Se ha publicado que la modificación de la anatasa con ácido salicílico aumenta en tres órdenes de magnitud la velocidad de transferencia electrónica al oxígeno en disolución,³² presente a nivel de trazas en nuestra disolución de trabajo. Tal efecto podría también disminuir el tiempo de vida de los electrones y su longitud de difusión.

6.4. Relajación del fotopotencial tras interrupción de la iluminación.¹⁴

Para finalizar los estudios de fotopotencial, vamos a tratar de modelizar la cinética de relajación del potencial tras interrumpir la iluminación. Vamos a intentar obtener una relación explícita entre el valor de fotopotencial y el tiempo, cuando se corta la iluminación. En estas condiciones, el potencial decaerá hasta el valor inicial. El tiempo que invierta el sistema en alcanzar el valor en oscuridad dependerá de la cinética de consumo de los electrones fotogenerados. En el análisis a realizar, debemos partir de nuevo de la ecuación de continuidad dependiente del tiempo:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} + G(x,t) - R(x,t) \quad (6.70)$$

Tal y como vimos anteriormente en este capítulo, dado que los electrodos no son excesivamente gruesos, no existe una variación espacial apreciable en la concentración de electrones fotogenerados. Esto ha sido comprobado con la independencia del valor del fotopotencial con la dirección de iluminación. Por ello, el término difusivo puede ser despreciado, y el término de recombinación (función proporcional a n) no dependerá de la posición x . En consecuencia:

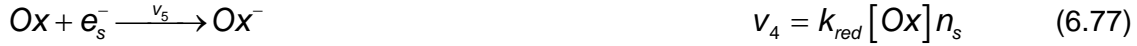
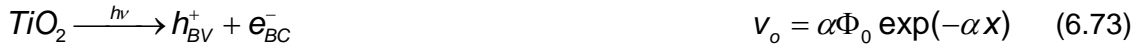
$$\frac{dn}{dt} = G(x,t) - R(t) \quad (6.71)$$

Cuando se corte la iluminación, se verificará que $G(x,t) = 0$. Por tanto:

$$\frac{dn}{dt} = -R(t) \quad (6.72)$$

La resolución de la ecuación anterior deberá basarse en un mecanismo explícito en términos de etapas elementales. Se van a plantear los casos de transferencia directa e indirecta de huecos.

En primera aproximación, con el fin de simplificar el problema, se va a suponer que tanto el proceso de oxidación como el de reducción son monoelectrónicos. Para el proceso de transferencia indirecta, recordamos que el esquema de reacciones será:



Para simplificar el tratamiento, hemos obviado la etapa de doblamiento de la corriente (ecuación (6.30)). Tanto la concentración de electrones n como la concentración superficial de huecos atrapados (Nf) varían con el tiempo, de acuerdo con:

$$-\frac{dn}{dt} = k_r Nfn + k_{red} n [Ox] \quad (6.78)$$

$$-N \frac{df}{dt} = k_r Nfn + k_{ox}^i [RH_2] \quad (6.79)$$

Podemos aplicar la Regla de la Cadena del siguiente modo:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dn}{df} \frac{df}{dt} \quad (6.80)$$

Introduciendo las ecuaciones (6.78) y (6.79) en (6.80), se obtiene:

$$\left(k_r N + \frac{k_{red} [Ox]}{f} \right) df = \left(k_r + \frac{k_{ox}^i [RH_2]}{n} \right) dn \quad (6.81)$$

Hemos obtenido una sola ecuación diferencial resoluble por separación de variables. La resolución de (6.81) nos dará una dependencia $f = f(n)$ o $n = n(f)$. Introduciendo esta dependencia en alguna de las ecuaciones diferenciales de partida, obtendremos la relación $n = n(t)$ buscada.

Para el caso de transferencia directa, el esquema de reacciones elementales correspondiente es:



El sistema de ecuaciones diferenciales a plantear es muy similar al caso anterior:

$$-\frac{dn}{dt} = k_r N f n + k_{red} n [Ox] \quad (6.87)$$

$$-N \frac{df}{dt} = k_r N f n \quad (6.88)$$

De nuevo, aplicando la Regla de la Cadena, se deduce:

$$\left(k_r N + \frac{k_{red} [Ox]}{f} \right) df = k_r dn \quad (6.89)$$

Procediendo igual que en el proceso de transferencia directa, se llegará a la dependencia temporal buscada. Aunque se podría continuar con la resolución de las ecuaciones (6.81) y (6.89), las expresiones resultantes, incluso en el caso de realizar aproximaciones, son demasiado complejas, con lo que no facilitan un análisis cualitativo de las diferentes variables implicadas en la relajación del fotopotencial. Parece más razonable intentar hacer aproximaciones en las ecuaciones de partida (6.78), (6.79), (6.87) y (6.88). Por ejemplo, podríamos suponer que la variación temporal en la concentración de electrones ocurre en una escala de tiempos mucho mayor que la variación temporal de la fracción de sitios superficiales ocupados por radicales $= O_s^{+\bullet}$ (Fig. 6.24). Además, en estado estacionario la concentración de electrones es mucho mayor que la de huecos atrapados en un material que se comporte como fotoánodo.

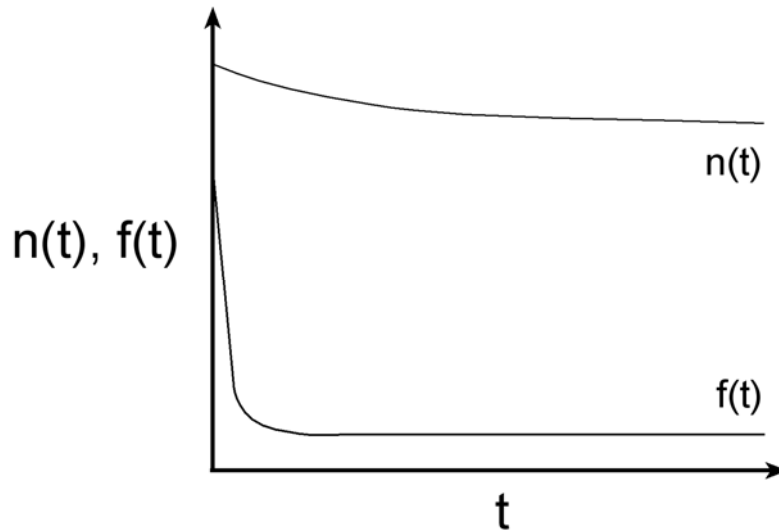


Figura 6.24 Esquema que muestra la variación temporal en la concentración de electrones (n) y la fracción de sitios superficiales ocupados por radicales $= O_s^{+*}$ (f); $t = 0$ corresponde al corte de la iluminación.

La variación temporal de n en una escala de tiempos suficientemente grande ocurre cuando f ya ha decaído, con lo que podemos suponer que $k_{red}[Ox] \gg k_r Nf$. Teniendo en cuenta estas ideas, tanto la ecuación (6.78) como la (6.87) se reducen a:

$$\frac{dn}{dt} = -k_{red}n[Ox] \quad (6.90)$$

Es decir, la única vía fundamental de eliminación de los electrones es a través del oxidante. Si integramos la ecuación anterior entre $t = 0$ (corte iluminación) y $t \rightarrow \infty$, obtenemos para el exceso de electrones fotogenerados:

$$n - n_0 = n_{ss} \exp(-k_{red}[Ox]t) \quad (6.91)$$

donde n_{ss} es la concentración de electrones en el estado fotoestacionario ($t = 0$) y n_0 es la concentración de electrones en $t \rightarrow \infty$, que debe coincidir con el valor inicial en oscuridad. En conclusión, observamos que para un mismo oxidante, al aumentar su concentración, la concentración de electrones caerá más rápidamente. Del mismo modo, la cinética de decaimiento de los electrones será extraordinariamente sensible a la naturaleza del oxidante, a través de su constante de reducción, k_{red} . Por otro lado, si la concentración de oxidante no varía apreciablemente durante el experimento:

$$k = k_{red} [Ox] \Rightarrow n - n_0 = n_{ss} \exp(-kt) \quad (6.92)$$

De la misma forma, podemos analizar el caso en el que la concentración de oxidante es despreciable. Tanto la ec. (6.78) como la (6.87) quedan reducidas a:

$$-\frac{dn}{dt} = k_r Nfn \quad (6.93)$$

Formalmente, podemos hacer $k = k_r Nf$ y de nuevo se obtiene (6.92).

Ésta es la estrategia que seguimos a continuación, pero dándole un sentido físico más completo. La idea principal se centra en el hecho de que no todos los electrones fotogenerados son equivalentes, sino que tenemos una distribución en energía potencial de los mismos, lo que debe significar diferentes grados de reactividad. Estas ideas han sido aplicadas en el campo afín de las células solares sensibilizadas por colorante (DSSC). Recientemente, se ha seguido la cinética de transferencia electrónica y recombinación en las mismas mediante dos técnicas experimentales relacionadas: la disminución del fotovoltaje a circuito abierto (OCVD)^{2, 50} y el método de extracción de carga.⁴ Mientras que la primera técnica es sensible a la concentración de electrones libres, la segunda puede ser usada para determinar la velocidad a la que la densidad electrónica total (principalmente atrapada) decae.

Como alternativa a estas técnicas, proponemos combinar medidas de fotopotencial a circuito abierto con voltametría cíclica en la región de acumulación electrónica (en oscuridad), como medio para obtener la velocidad de decaimiento de los electrones en las películas nanocrystalinas de óxido semiconductor. La integración del voltagrama nos permitirá determinar la concentración total de electrones en la película nanoporosa en función del potencial electrodo. Podemos, entonces, obtener directamente curvas de concentración electrónica en función del tiempo, a partir de las curvas de relajación del potencial a circuito abierto. Estudiaremos la aplicación de este método a diferentes muestras de TiO₂, y en presencia y ausencia de oxígeno.

6.4.1. Modelo teórico y algoritmo para la obtención de constantes cinéticas.

Como acabamos de comentar, la iluminación con luz UV de una película de TiO_2 genera electrones libres y huecos. Mientras que los huecos son atrapados o consumidos rápidamente, generando eventualmente diferentes especies oxidadas adsorbidas, una proporción importante de los electrones fotogenerados permanecen como portadores libres en la banda de conducción, aunque también pueden ser atrapados. A este respecto, es destacable que los huecos fotogenerados atrapados tienen un tiempo de vida largo en ausencia de aceptores de huecos en disolución. De hecho, ya en 1980, Wilson demostró por medio de experimentos voltamétricos que los estados superficiales producidos por la oxidación de huecos eran estables durante varios minutos.⁵¹ Más tarde, Nakato y col. reprodujeron tal comportamiento^{52,53} y finalmente asignaron estos estados superficiales oxidados a huecos atrapados.⁵⁴

Una vez que se interrumpe la iluminación, se espera que la concentración de electrones fotogenerados caiga debido a la recombinación con los huecos atrapados ($= \text{O}_s^{\bullet+}$, ec. 6.75), o las especies resultantes de éstos, tales como especies tipo peroxo, y la transferencia a oxidantes en disolución (Ox , ec. 6.77), como el oxígeno. Definimos k_r y k_{red} como las constantes cinéticas para la recombinación de electrones con huecos atrapados y la transferencia a disolución (a una especie oxidante disuelta), respectivamente. Ambos procesos deben ser de primer orden respecto a la concentración de electrones, y actúan en paralelo.

Los procesos (6.75) y (6.77) se refieren a electrones fotogenerados, y probablemente la mayoría estén atrapados (o localizados en estados superficiales). De acuerdo con Bisquert y Vkhrenko,⁵⁵ podemos asumir una condición de quasiequilibrio para los electrones, de tal modo que los electrones libres y atrapados mantengan un equilibrio entre ellos, incluso cuando el sistema total está desplazado del equilibrio. Pero aun admitiendo esta hipótesis, la determinación del número total de electrones fotogenerados en base a medidas de fotopotencial requerirá conocer la densidad de estados de las trampas electrónicas. El método que presentamos en este capítulo obvia este problema.

Nuestro principal interés será evaluar la velocidad de decaimiento electrónico como función de la concentración total de electrones fotogenerados. Esto puede ser conseguido a través de una combinación de medidas de relajación de fotopotencial y experimentos voltamétricos. De hecho, el comportamiento voltamétrico de las capas

finas de óxido semiconductor nanoporoso (formadas por nanopartículas) está caracterizado por la aparición de corrientes capacitivas debido a la acumulación de electrones en la película, cuya carga está apantallada por protones (cationes) adsorbidos/insertados. Para una acumulación electrónica débil, y si se registran a una velocidad de barrido relativamente baja, los voltagramas son simétricos respecto al eje de las x , correspondiendo a procesos reversibles.⁵⁶ Por tanto, mediante la integración del voltagrama se obtiene la carga acumulada, o, de manera equivalente, la densidad electrónica (cm^{-3}), en función del potencial aplicado. En la Fig. 6.25, se ilustra tal procedimiento en base a los resultados experimentales obtenidos para un electrodo de TiO_2 en contacto con una disolución de HClO_4 0.1 M:



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

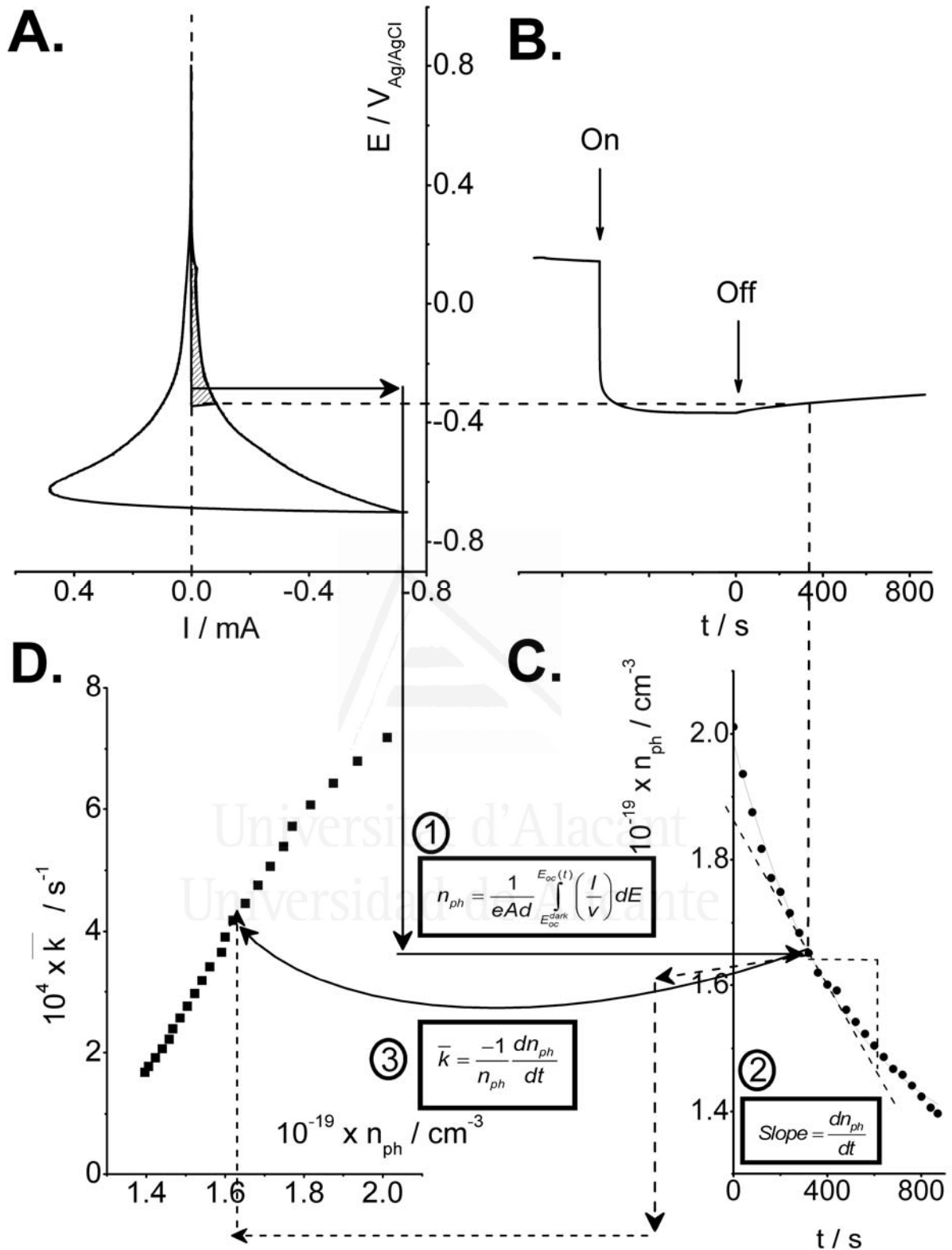


Figura 6.25 Ilustración del algoritmo para el cálculo de las constantes de velocidad de pseudo-primero orden. El electrodo es una capa fina nanocrystalina de P25 en contacto con una disolución HClO₄ 0.1 M purgada con N₂ (espesor del electrodo, 7 μm; área del electrodo, 1.54 cm²; intensidad de luz incidente, 0.24 W) (A) Voltograma cíclico obtenido en oscuridad (10 mV/s), (B) Transitorio de (foto)potencial obtenido después de haber iluminado el electrodo, (C) Variación de la concentración de electrones fotogenerados con el tiempo, obtenida de (A) y (B), (D) Variación de la constante de velocidad de pseudo-primero orden con la concentración de electrones fotogenerados, obtenida de (C).

Los resultados experimentales necesarios para realizar el análisis cinético son (1) un voltograma cíclico (curva I frente a E) registrado en oscuridad a una velocidad de barrido suficientemente baja (ν), obteniéndose un perfil quasireversible (Fig. 6.26A) y (2) la curva de relajación E_{oc} frente a t , obtenida tras interrumpir la iluminación estacionaria continua (Fig. 6.26B). A cada tiempo t durante la relajación, el valor del E_{oc} puede ser leído y la correspondiente concentración de electrones fotogenerados (n_{ph}) calculada como:

$$n_{ph} = \frac{1}{eAd} \int_{E_{oc}^{dark}}^{E_{oc}(t)} \frac{I}{\nu} dE \quad (6.94)$$

donde A es el área geométrica de la película delgada y d es su espesor (Fig. 6.26C). Una vez se conoce $n_{ph}(t)$, se pueden obtener las correspondientes constantes de reacción de primer orden en función de la concentración de electrones, \bar{k} (Fig. 6.26D) como:

$$\bar{k} = -\frac{1}{n_{ph}} \frac{dn_{ph}}{dt} \quad (6.95)$$

Si los experimentos son realizados en ausencia de un oxidante efectivo, la constante de primer orden corresponderá principalmente a procesos de recombinación (reacción 6.75), mientras que en presencia de un oxidante como el oxígeno, la constante corresponderá a la transferencia electrónica desde la muestra nanocristalina al oxidante presente en disolución (reacción 6.77). El cálculo de una constante de reacción de primer orden es meramente formal en el caso del proceso de recombinación, porque la concentración de huecos atrapados no es una variable independiente y controlable, sino que está íntimamente relacionada con la concentración estacionaria de electrones alcanzada bajo iluminación, tal y como vimos en la sección 6.2 de este capítulo.

Los valores obtenidos de \bar{k} se corresponden con las constantes de velocidad promedio para todos los electrones fotogenerados en la película. Igualmente, $\bar{k}(n_{ph})$ puede ser convertido a $\bar{k}(E)$. De nuevo, el valor obtenido correspondería al valor promedio de la constante de recombinación para los electrones con un potencial menor que E .

En este contexto, será particularmente interesante obtener valores para $k(E)$, es decir, el valor de la constante de velocidad para valores definidos de la energía potencial electrónica. Podemos definir estas constantes como microcanónicas. La Fig. 6.26 muestra, de un modo gráfico, los diferentes procesos que tienen asociados las constantes de velocidad, tanto en presencia como en ausencia de oxidantes en disolución.

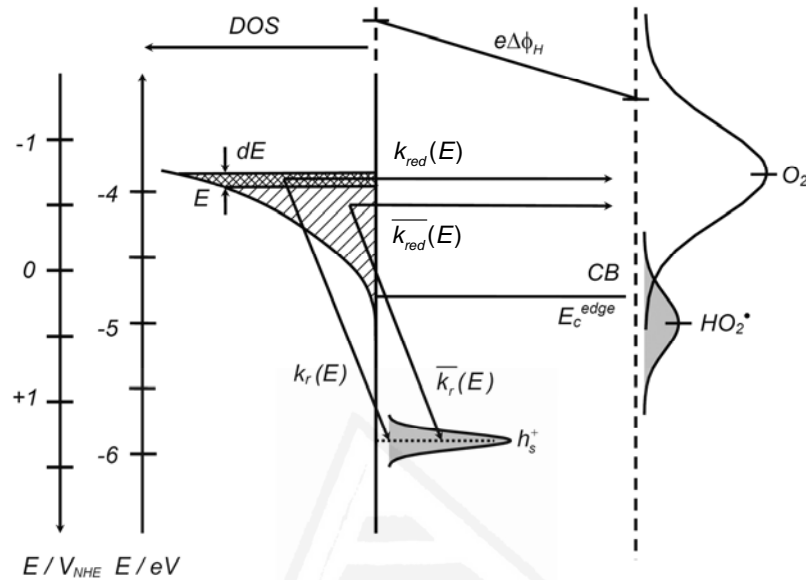


Figura 6.26 Diagrama energético ilustrando los diferentes procesos interfaciales involucrados en el decaimiento de los electrones en oscuridad. $\bar{k}_{red}(E)$ y $\bar{k}_r(E)$ son, respectivamente, las constantes de velocidad promedio para la transferencia electrónica a un oxidante en disolución (O_2 en este caso) y para la recombinación electrónica con huecos atrapados en superficie (h_s^+), $k_{red}(E)$ y $k_r(E)$ son las constantes de velocidad microcanónicas para la transferencia de electrones a un oxidante, o su recombinación con huecos atrapados en superficie, respectivamente. $\Delta\phi_H$ es la caída de potencial en la capa de Helmholtz. El diagrama de niveles de energía se refiere aproximadamente a un electrodo nanocristalino de P25 en contacto con una disolución de pH 3.5.

Hay dos constantes denotadas por el subíndice r , correspondientes a la recombinación de los electrones con huecos atrapados superficialmente, y otras dos correspondientes a la reducción de un oxidante añadido deliberadamente (O_2), indicadas con el subíndice red . Como se muestra en el esquema, el proceso de recombinación ocurre de forma inelástica, a través de estados superficiales vacíos (huecos atrapados), mientras que la transferencia electrónica hacia disolución ocurre de forma isoenergética, particularmente cuando el oxidante no interacciona fuertemente con la superficie del óxido. Es destacable que existirá una correlación directa entre la energía potencial electrónica y el potencial de electrodo, siempre que no haya un cambio en la caída de potencial de la capa de Helmholtz ($\Delta\phi_H$) acompañando a los cambios de potencial de electrodo (*band edge level unpinning*, ver Capítulo 4, sección 4.2). Como

durante el experimento descrito anteriormente hay una acumulación neta de electrones en la película bajo iluminación, podrían producirse cambios en la caída de potencial a través de la capa de Helmholtz. En su caso, este hecho debería ser tenido en cuenta cuando se interpreten los resultados experimentales.

Veamos cómo podemos obtener los valores de $k(E)$. Teniendo en cuenta que:

$$\frac{dn_{E_{oc}^{dark}, E+dE}}{dt} = \frac{dn_{E_{oc}^{dark}, E}}{dt} + \frac{dn_{E, E+dE}}{dt} \quad (6.96)$$

donde los subíndices se refieren a un determinado rango de potenciales. De acuerdo con las definiciones de constantes de velocidad de primer orden:

$$-\frac{dn_{E, E+dE}}{dt} = k(E)n_{E, E+dE} = \bar{k}(E+dE)n_{E_{oc}^{dark}, E+dE} - \bar{k}(E)n_{E_{oc}^{dark}, E} \quad (6.97)$$

Sustituyendo las expresiones de $\bar{k}(E+dE)$ y $n_{E_{oc}^{dark}, E+dE}$ con sus expansiones en serie truncadas en el primer término:

$$\bar{k}(E+dE) = \bar{k}(E) + \left(\frac{d\bar{k}(E)}{dE} \right) dE \quad (6.98)$$

$$n_{E_{oc}^{dark}, E+dE} = n_{E_{oc}^{dark}, E} + \left(\frac{dn_{E_{oc}^{dark}, E}}{dE} \right) dE \quad (6.99)$$

Sustituyendo las ecuaciones (6.98) y (6.99) en la ecuación (6.97), y despreciando las diferenciales de segundo orden, se obtiene la siguiente expresión:

$$k(E) \frac{dn_{E_{oc}^{dark}, E}}{dE} = n_{E_{oc}^{dark}, E} \frac{d\bar{k}(E)}{dE} + \bar{k}(E) \frac{dn_{E_{oc}^{dark}, E}}{dE} \quad (6.100)$$

que puede ser reescrita como:

$$k(E) = \bar{k}(E) + n_{E_{oc}^{dark}, E} \left(\frac{d\bar{k}(E)}{dE} \right) \left(\frac{dE}{dn_{E_{oc}^{dark}, E}} \right) \quad (6.101)$$

El valor de $\left(dE/dn_{E_{oc}^{dark},E} \right)$ puede ser obtenido directamente del perfil voltamétrico.

Finalmente:

$$k(E) = \bar{k}(E) + n_{E_{oc}^{dark},E} eAd \frac{v}{I(E)} \left(\frac{d\bar{k}(E)}{dE} \right) \quad (6.102)$$

Alternativamente, a partir de la ecuación 6.101, podemos escribir:

$$k(E) = \bar{k}(E) + n_{E_{oc}^{dark},E} \left(\frac{d\bar{k}}{dn_{E_{oc}^{dark},E}} \right) \quad (6.103)$$

que permite determinar el segundo término de la derecha a partir de las curvas de $\bar{k}(n_{ph})$. En principio, es de esperar que la constante de velocidad de primer orden varíe a medida que lo hace la energía promedio de los electrones en la película. Este promedio está relacionado con la fracción de electrones que est n atrapados, así como con la profundidad de las trampas.

6.4.2. Medidas experimentales en ausencia de oxígeno.

Las Figuras 6.27–6.29 muestran los voltagramas cíclicos y los transitorios de fotopotencial registrados para electrodos de anatasa (Alfa-Aesar), P25 y PI-KEM, respectivamente. Como se puede observar, la relajación en el fotopotencial sigue diferentes cinéticas según la naturaleza de la muestra particular de TiO_2 empleada para preparar los electrodos. Esto significa que la cinética de la recombinación de huecos atrapados y electrones depende, como es de esperar, de la estructura (superficial) de la muestra bajo estudio. Los tiempos de relajación alcanzan valores del orden de minutos. Esto no es inesperado de acuerdo a la mencionada estabilidad de los huecos atrapados.⁵¹

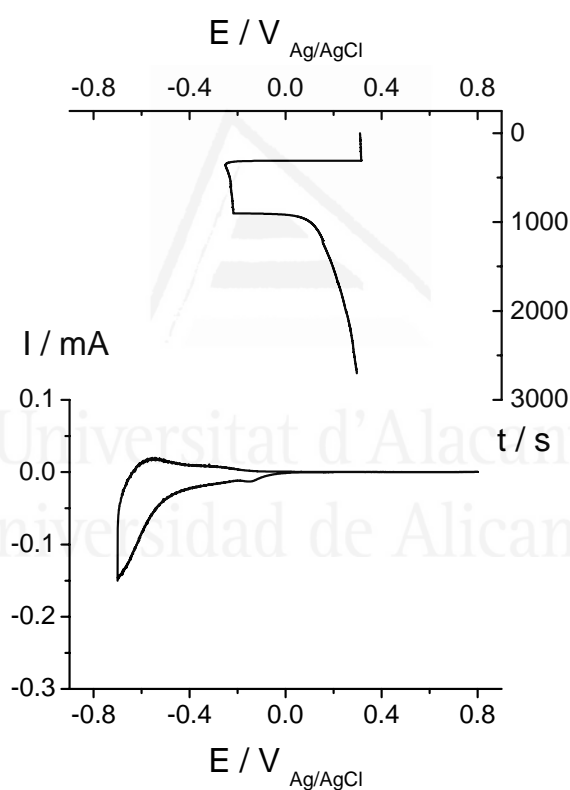


Figura 6.27 Voltagrama cíclico (10 mV/s) y transitorio de (foto)potencial para una película delgada y nanocrystalina de anatasa en contacto con una disolución 0.5 M de NaClO_4 (pH = 3.5), purgada con N_2 . Espesor del electrodo, 2 μm ; área del electrodo, 2.00 cm^2 ; intensidad de luz incidente, 0.36 W.

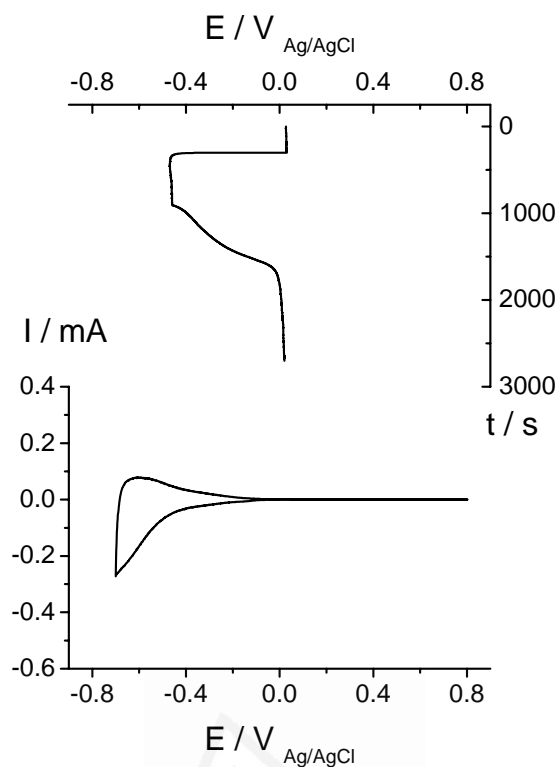


Figura 6.28 Voltograma cíclico (10 mV/s) y transitorio de (foto)potencial para una película delgada y nanocrystalina de P25 en contacto con una disolución 0.5 M de NaClO_4 (pH = 3.5), purgada con N_2 . Espesor del electrodo, 10 μm ; área del electrodo, 1.68 cm^2 ; intensidad de luz incidente, 0.27 W.

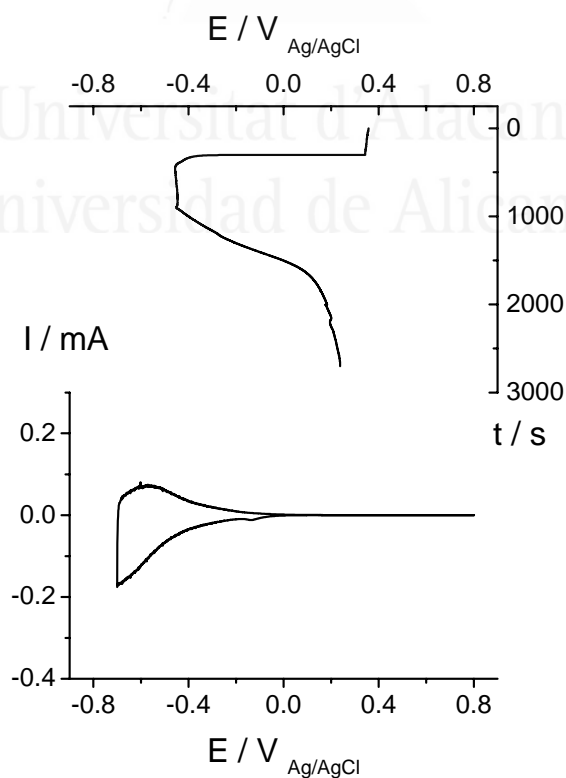


Figura 6.29 Voltograma cíclico (10 mV/s) y transitorio de (foto)potencial para una película delgada y nanocrystalina de PI-KEM en contacto con una disolución 0.5 M de NaClO_4 (pH = 3.5), purgada con N_2 . Espesor del electrodo, 11 μm ; área del electrodo, 1.61 cm^2 ; intensidad de luz incidente, 0.26 W.

Se ha realizado un análisis cuantitativo de acuerdo con el procedimiento delineado en la sección 6.4.1, que implica la obtención de las constantes cinéticas aparentes de primer orden para la recombinación electrónica. Los valores computados de constantes cinéticas se presentan en la Fig. 6.30.

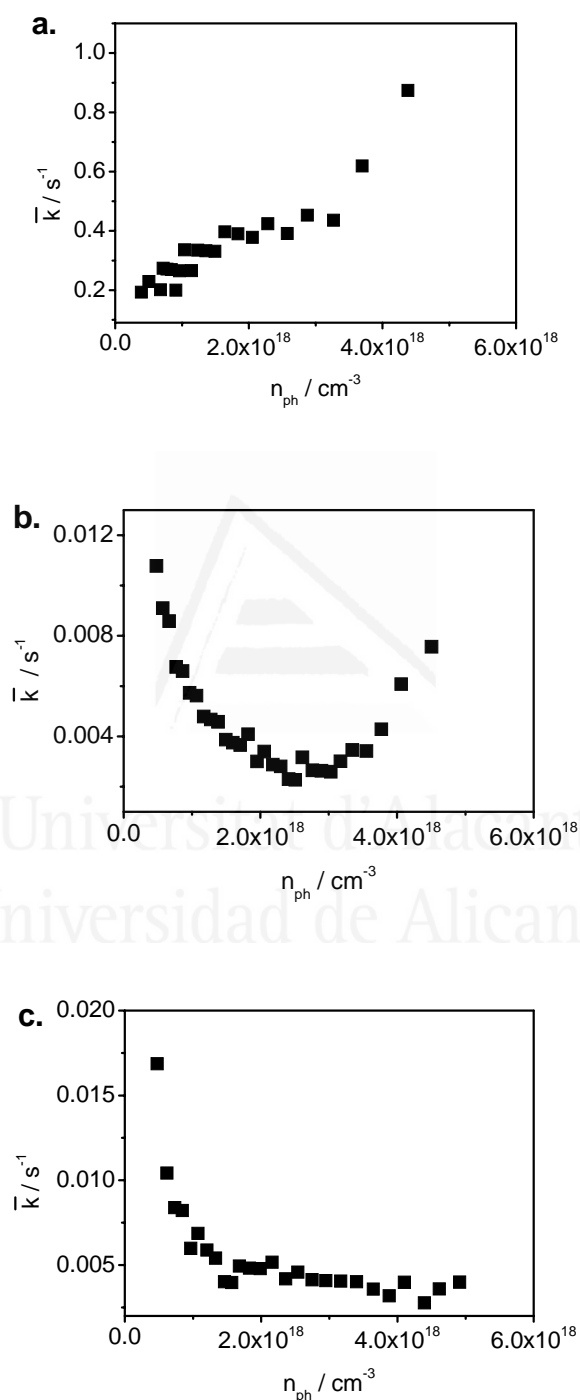


Figura 6.30 Constantes de velocidad promedio de pseudo primer orden, calculadas de acuerdo con las ecuaciones 6.94 y 6.95, para una película delgada y nanocristalina de (a) anatasa, (b) P25 y (c) PI-KEM, en contacto con una disolución 0.5 M de NaClO_4 ($\text{pH} = 3.5$), purgada con N_2 . Para otras condiciones experimentales, ver figs. 6.27 a 6.29.

Como era de esperar, las constantes dependen del valor total de la densidad electrónica en la película nanocrystalina, es decir, en el valor de energía potencial de los electrones.^{57,58} A medida que la densidad electrónica crece, se espera que una creciente fracción de los electrones fotogenerados correspondan a portadores libres en la banda de conducción. En cualquier caso, los electrones fotogenerados están energéticamente localizados cerca del borde inferior de la banda de conducción, o probablemente en la región de distribución exponencial de estados superficiales propuesta para electrodos nanocrystalinos (ver Capítulo 4). Estos estados se han localizado espacialmente en la superficie del TiO₂.⁵⁸ Se espera que a mayor concentración electrónica (y energía potencial promedio), mayor sea la constante de recombinación. Éste es el caso para las muestras de anatasa y, en parte, P25. Además, para las películas delgadas de PI-KEM y P25, hay un aumento en la constante de velocidad para bajas densidades electrónicas. El caso de P25 es particularmente interesante debido a su comportamiento no monótono, que sugiere una reactividad separada para los electrones libres y atrapados. Se puede hacer un análisis más preciso si se calculan las correspondientes constantes microcanónicas $k(E)$ (Fig. 6.31). Como se observa, existen tendencias similares.

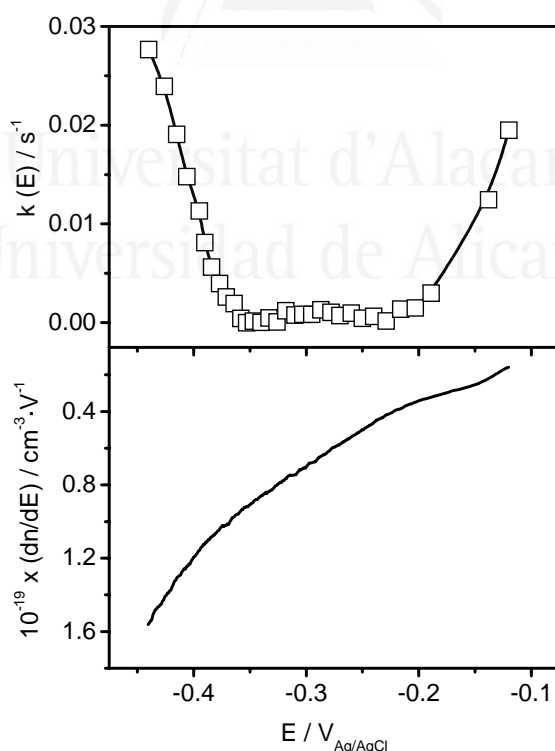


Figura 6.31 Constantes de velocidad microcanónicas de primer orden, calculadas para una película delgada y nanocrystalina de P25 en contacto con una disolución 0.5 M de NaClO₄ (pH = 3.5), purgada con N₂. Para otras condiciones experimentales, ver fig. 6.29.

Es significativo que, a potenciales menores que -0.2 V, exista mayor reactividad para los electrones cuya señal voltamétrica (hombro en la curva dn/dE frente E de la Figura 6.31) esté localizada en el inicio de la zona de acumulación. Recientemente (Capítulo 4), hemos obtenido evidencia de que estos electrones están atrapados en los límites de grano.^{56, 59} Los resultados mostrados indican que pueden comportarse eficientemente como centros de recombinación, aumentando en consecuencia la constante de consumo electrónico. Esto significa que los huecos atrapados en superficie deberían ser capaces de difundir de la partícula a los límites de grano. De hecho, cuando Nakato y col. propusieron el mecanismo para la evolución de oxígeno fotoinducida, atribuyeron una elevada movilidad a los huecos atrapados en superficie.⁵⁴ Cuando la concentración de portadores (electrones y huecos) es suficientemente baja y la mayoría de los electrones fotogenerados están atrapados en los límites de grano, los huecos atrapados en superficie pueden ser atraídos electrostáticamente hacia los límites de grano, ya que la carga asociada a los electrones atrapados no puede estar apantallada de manera efectiva por los iones en disolución. Este hecho incrementaría la sección eficaz de recombinación, observándose el incremento en la constante de velocidad. Modelos similares se han propuesto para explicar las propiedades eléctricas de películas de silicio policristalino.⁶⁰ Por otra parte, la tendencia observada para los electrones con mayores energías (potencial por debajo de -0.35 V), electrones libres o atrapados en estados superficiales poco profundos, se podría explicar en base a su mayor movilidad, que favorecería su reacción con los huecos atrapados en la superficie. Es interesante destacar que los electrones con energía intermedia muestran muy poca tendencia a la recombinación (constantes alrededor de dos órdenes de magnitud menor que en los casos previos). Esto se refleja en el hombro que aparece en la curva de relajación del potencial (Fig. 6.29), que ya fue claramente observado en el trabajo pionero de Kamat y col.⁵

6.4.3. Medidas experimentales en presencia de oxígeno.

En presencia de oxígeno existe una drástica aceleración del proceso de relajación del potencial (excepto para la anatasa). Esto es resultado del predominio de la reacción 6.77 en el consumo de electrones fotogenerados. Este hecho es apreciable en la Fig. 6.32.

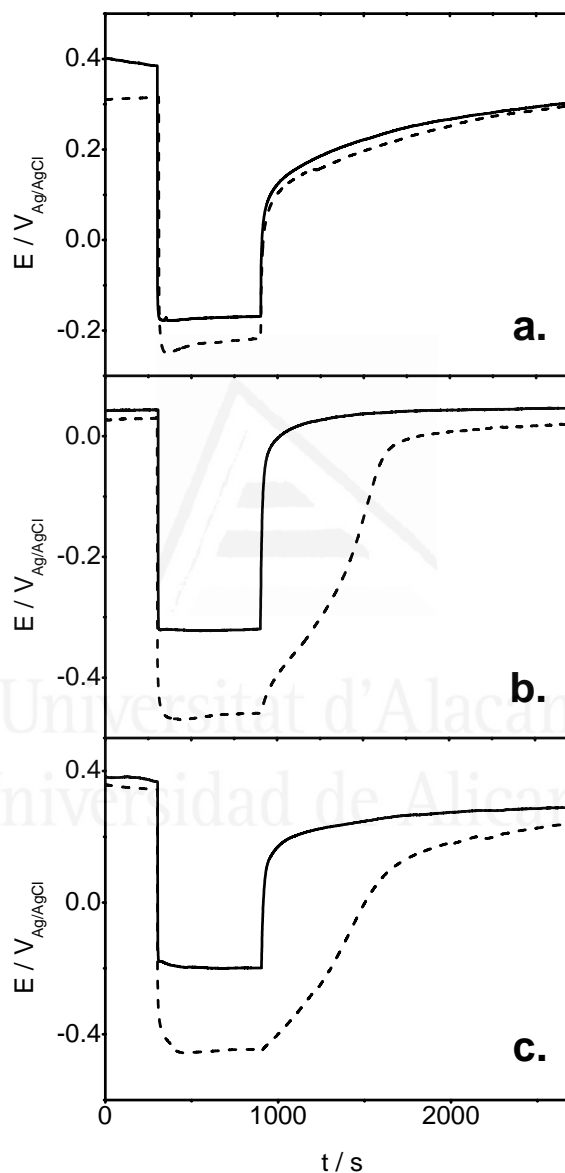


Figura 6.32 Transitorios de decaimiento del (foto)potencial para una disolución 0.5 M de $NaClO_4$ (pH = 3.5), purgada con O_2 , y usando un electrodo nanocristalino de (A) anatasa, (B) P25 y (C) PI-KEM. En línea punteada se muestran los transitorios con N_2 .

La Figura 6.33 muestra las curvas de las constantes cinéticas de primer orden para el consumo de electrones. Concretamente, hay un aumento de más de un orden de

magnitud en el valor de la constante de consumo electrónico tras la introducción de oxígeno. Es interesante que, excepto para la anatasa, la constante no depende de forma importante de la energía potencial electrónica, lo que sugiere que la especie que se reduce es el oxígeno adsorbido, que podría capturar electrones de forma inelástica.

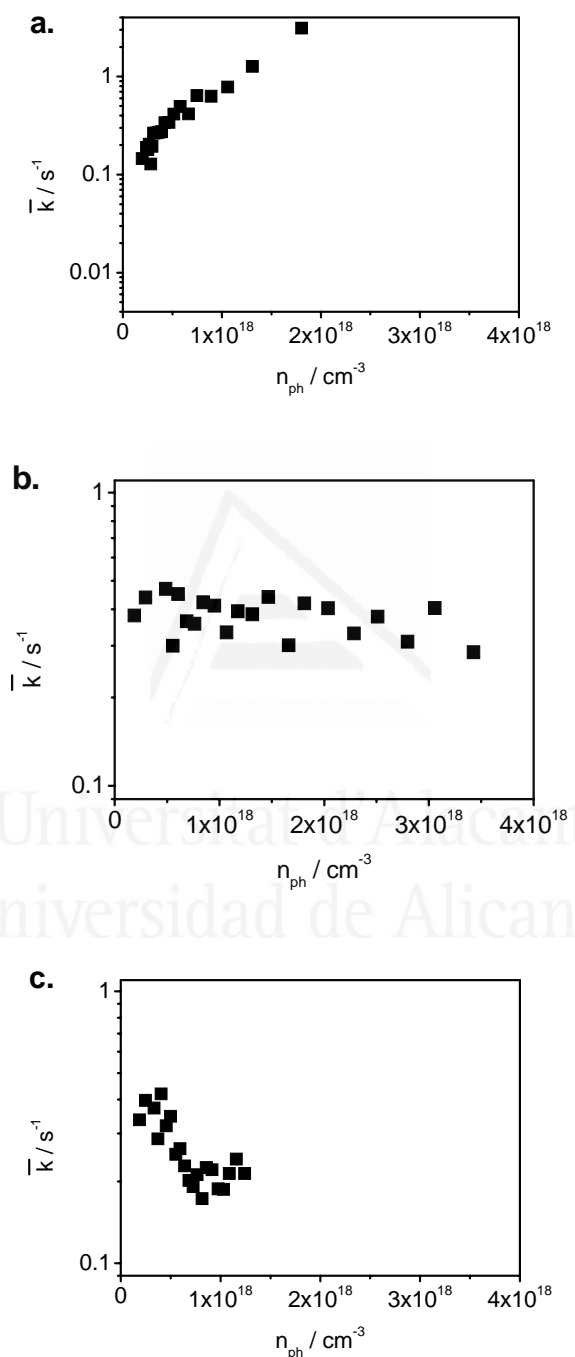


Figura 6.33 Constantes de velocidad promedio de pseudo primer orden, calculadas de acuerdo con las ecuaciones 6.94 y 6.95, para una película delgada y nanocristalina de (a) anatasa, (b) P25 y (c) PI-KEM, en contacto con una disolución 0.5 M de NaClO_4 ($\text{pH} = 3.5$), purgada con O_2 . Para otras condiciones experimentales, ver figs. 6.27 a 6.32.

6.5. Conclusiones.

En este capítulo se han analizado las medidas de fotopotencial y su utilidad en fotoelectrocatalisis. En la primera parte del capítulo, se ha estudiado la magnitud del fotopotencial para capas finas, así como los factores de los que depende: lado por el que se ilumina (EE/SE), flujo incidente de fotones, concentración de oxidante, y la concentración de reductor principalmente. Se ha presentado un modelo cinético basado en la ecuación de continuidad, que se reduce a igualar el término de generación con el de recombinación, dado que para capas finas la concentración de electrones en la película no se ve afectada significativamente por el transporte (término difusivo aproximadamente nulo). Se han obtenido ecuaciones explícitas en función de la concentración de oxidante (O_2 , Fe(III)) y reductor (HCOOH) presentes, y se ha comprobado el cumplimiento de los modelos deducidos a nivel cualitativo o semicuantitativo.

En la segunda parte del capítulo, se ha descrito un método para determinar las longitudes de difusión de los electrones en base a medidas de fotopotencial con resolución espacial de electrodos semiconductores depositados sobre un sustrato con una hendidura que define dos regiones aisladas eléctricamente. Los mapas de fotopotencial se han obtenido con la técnica SMSC, que es una técnica de barrido con punto láser apropiada para obtener medidas fotoelectroquímicas con resolución espacial. Mediante el uso de un modelo, basado en la validez de la ecuación de difusión para los electrones fotogenerados, es posible determinar la longitud de difusión a partir de los mapas de fotopotencial. Este método se ha empleado para determinar la longitud de difusión de los electrones fotogenerados en un electrodo nanoporoso de anatasa, en presencia de catecol. En este caso, se ha obtenido un valor de 0.4 mm, que es probablemente una consecuencia del elevado tiempo de vida promedio para los electrones que caracteriza este sistema. Comparativamente, el método se ha aplicado también en presencia de ácido salicílico, encontrándose un valor mucho más pequeño para la longitud de difusión.

Finalmente, en la tercera parte del capítulo, se ha estudiado la zona transitoria de decaimiento en la concentración de electrones una vez se corta la iluminación. Mediante el uso combinado de las curvas de relajación del potencial a circuito abierto y los voltogramas en oscuridad, se puede obtener la curva concentración de electrones frente al tiempo. Esta curva puede tratarse para obtener constantes cinéticas promedio de (pseudo)primer orden y constantes microcanónicas que dependen de la energía

(potencial redox) de los electrones en la película. Según las condiciones de trabajo, se pueden obtener constantes cinéticas para el proceso de recombinación o la transferencia electrónica a un oxidante externo (oxígeno). Se ha observado que las constantes dependen fuertemente del tipo de muestra empleada.

6.6. Referencias

- 1 R. Gómez, P. Salvador, *Sol. Ener. Mat. & Sol. Cells*, **2005**, 88, 377.
- 2 A. Zaban, M. Greenshtein, J. Bisquert, *Chem. Phys. Chem.*, **2003**, 4, 859.
- 3 I. Mora-Seró, T. Dittrich, A. Belaidi, G. García-Belmonte, J. Bisquert, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 14932.
- 4 M. Bales, P. J. Cameron, K. Lobato, L. M. Peter, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 15429.
- 5 K. Vinodgopal, S. Hotchandani, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 9040.
- 6 J. A. Byrne, A. Davidson, S. P. M. Dunlop, B. R. Eggins, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2002**, 148, 365.
- 7 J. A. Byrne, B. R. Eggins, *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, 457, 61.
- 8 L.M. Peter, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, 9, 2630.
- 9 R. Memming, *Semiconductor Electrochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2001**
- 10 C. Gutiérrez, P. Salvador, *J. Electrochem. Soc.*, **1986**, 133, 924.
- 11 A. Imanishi, T. Okamura, N. Ohashi, R. Nakamura, Y. Nakato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 11569.
- 12 K. Sayama, R. Yoshida, H. Kusama, K. Okabe, Y. Abe, H. Arakawa, *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, 277, 387.
- 13 J. Desilvestro, M. Neumann-Spallart, *J. Phys. Chem.*, **1985**, 69, 3684.
- 14 D. Monllor-Satoca, R. Gómez, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 139.
- 15 S. Södergren, A. Hagfeldt, J. Olsson, S-E. Lindquist, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 5552.
- 16 T. Ohno, D. Haga, K. Kaizaki, M. Matsumura, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 6415.
- 17 S. R. Morrison, *Electrochemistry at Semiconductors and Oxidized Metal Electrodes*, **1980**, Plenum Press, New York.
- 18 I. Mora-Seró, T. Lana-Villarreal, J. Bisquert, A. Pitarch, R. Gómez, P. Salvador, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 3371.
- 19 J. Araña, O. González Díaz, J.M. Doña Rodríguez, J.A. Herrera Melián, C. Garriga i Cabo, J. Pérez Peña, M. Carmen Hidalgo, José A. Navío-Santos, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, 197, 157.
- 20 M. Bideau, L. Faure, Y. Assemian, B. Claudel, *J. Mol. Catal.*, **1998**, 43, 267.
- 21 T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, R. Gómez, P. Salvador, *Electrochem. Commun.*, **2006**, 8, 1784.
- 22 L.M. Peter, E.A. Ponomarev, G. Franco, N.J. Shaw, *Electrochim. Acta*, **1999**, 45, 549.
- 23 L.M. Peter, K.G.U. Wijayantha, *Electrochim. Acta*, **2000**, 45, 4543.
- 24 A. Solbrand, H. Lindström, H. Rensmo, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, S. Södergren, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 2514.
- 25 S. Nakade, Y. Saito, W. Kubo, T. Kanzaki, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 1628.
- 26 A.M. Chaparro, P. Salvador, B. Coll, M. González, *Surf. Sci.*, **1993**, 293, 160.
- 27 B. Macht, M. Turrión, A. Barkshaft, P. Salvador, K. Elmer, H. Tributsch, *Solar Energy Mat. Solar Cells*, **2002**, 73, 163.
- 28 K. Kinameri, C. Munakata, N. Honma, H. Shimizu, *Scanning Microscopy*, **1988**, 2, 1237.
- 29 K. Kinameri, C. Munakata, K. Mayama, *J. Phys. E*, **1988**, 21, 91.
- 30 F. J. Navas, R. Alcántara, C. Fernández-Lorenzo, J. Martín, *Rev. Sci. Inst.*, **2009**, 80, 063102.
- 31 F. J. Navas, R. Alcántara, C. Fernández-Lorenzo, J. Martín-Calleja, *Rev. Sci. Inst.*, **2010**, 81, 035108.
- 32 J. Moser, S. PUNCHIHEWA, P.P. Infelta, M. Grätzel, *Langmuir*, **1991**, 7, 3012.
- 33 T. Lana-Villarreal, A. Rodes, J.M. Pérez, R. Gómez, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 12610.
- 34 T. Lana-Villarreal, J.M. Pérez, R. Gómez, *C. R. Chimie*, **2006**, 9, 806.
- 35 S. Nakade, S. Kambe, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 9150.

- ³⁶ A.C. Fisher, L.M. Peter, E.A. Ponomarev, A.B. Walker, K.G.U. Wijayantha, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 949.
- ³⁷ G. Boschloo, D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 2228.
- ³⁸ I. Abayev, A. Zaban, F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, *Phys. Stat. Sol. A*, **2003**, *196*, R4.
- ³⁹ H.G. Agrell, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 12388.
- ⁴⁰ P.E. de Jongh, D. Vanmaekelbergh, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 2716.
- ⁴¹ J.R. Durrant, S.A. Haque, E. Palomares, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 1247.
- ⁴² T. Berger, T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, R. Gómez, *Electrochem. Comm.*, **2006**, *8*, 1713.
- ⁴³ T. Berger, T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, R. Gómez, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 9936.
- ⁴⁴ S. Nakade, Y. Saito, W. Kubo, T. Kanzaki, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *Electrochem. Comm.*, **2003**, *5*, 804.
- ⁴⁵ S. Nakade, W. Kubo, Y. Saito, T. Kanzaki, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 14244.
- ⁴⁶ F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Seró, G. García-Belmonte, J. Bisquert, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 758.
- ⁴⁷ A. Kay, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 952.
- ⁴⁸ H. Wang, J. He, G. Boschloo, H. Lindström, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 2529.
- ⁴⁹ L. de la Garza, Z.V. Saponjic, N.M. Dimitrijevic, M.C. Thurnauer, T. Rajh, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 680.
- ⁵⁰ J. Bisquert, A. Zaban, M. Greenshtein, I. Mora-Seró, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 13550.
- ⁵¹ R.H. Wilson, *J. Electrochem. Soc.*, **1980**, *127*, 228.
- ⁵² Y. Nakato, A. Tsumura, H. Tsubomura, *J. Phys. Chem.*, **1983**, *87*, 2402.
- ⁵³ Y. Nakato, H. Akanuma, S. Magari, S. Yae, J.-I. Shimizu, H. Mori, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 4934.
- ⁵⁴ R. Nakamura, T. Okamura, N. Ohashi, A. Imanishi, Y. Nakato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 12975.
- ⁵⁵ J. Bisquert, V.S. Vikhrenko, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 2313.
- ⁵⁶ T. Berger, T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, R. Gómez, *Electrochem. Comm.*, **2006**, *8*, 1713.
- ⁵⁷ F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Seró, G. García-Belmonte, J. Bisquert, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 758.
- ⁵⁸ I. Abayev, A. Zaban, V.G. Kytin, A.A. Danilin, G. García-Belmonte, J. Bisquert, *J. Solid State Electrochem.*, **2007**, *11*, 647.
- ⁵⁹ T. Berger, T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, R. Gómez, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 9936.
- ⁶⁰ J.Y.W. Seto, *J. Appl. Phys.*, **1976**, *46*, 5247.



Capítulo 7

Estudios Fotoelectroquímicos sobre los Procesos Redox Fotoinducidos del Sistema As(III)/As(V)



Capítulo 7. Estudios Fotoelectroquímicos sobre los Procesos Redox Fotoinducidos del Sistema As(III)/As(V)

7.1. *Introducción.*

7.2. *Resultados experimentales.*

7.2.1. Caracterización de los electrodos mediante XPS.

7.2.2. Medidas fotoelectroquímicas a circuito abierto.

7.2.3. Medidas fotoelectroquímicas a potencial controlado.

7.3. *Discusión.*

7.4. *Conclusiones.*

7.5. *Referencias.*



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

7.1. Introducción

El arsénico es un contaminante persistente tanto en el suelo como en las aguas continentales,¹ así como en las corrientes de residuos generadas industrialmente.² Recientemente se ha incrementado el interés en su eliminación medioambiental, debido a su elevada toxicidad humana, incluso en dosis muy pequeñas.^{1,3} Se han intentado diferentes estrategias para evitar su toxicidad, entre las que destacan:

- 1) Reducir su concentración a niveles aceptables, por medio de adsorción,⁴⁻⁷ coagulación o precipitación.²
- 2) Degradar el contaminante mediante el uso de un (foto)catalizador^{4,6-9} o reactivo^{10,11} adecuado, que transforme el arsénico en una forma química menos tóxica y más fácilmente recuperable, como As(V).

Estas estrategias deben ser implementadas y escaladas a nivel industrial, ya que se producen constantemente aguas residuales con un alto contenido en arsénico, principalmente en los procesos de fabricación de chips electrónicos, que requiere GaAs muy puro,^{2,12} y el procesado de diferentes menas (Cu, Au, Pb y Zn).²

En este contexto, se ha prestado mucha atención a la transformación de arsenito (As(III)) a arseniato (As(V)). Una manera de realizar tal oxidación es mediante fotocatalisis con óxido de titanio.^{8,9,13-20} Para mejorar la eficiencia y optimizar los parámetros experimentales del proceso resulta necesario entender detalladamente el mecanismo de la oxidación del arsenito. Este mecanismo ha sido ampliamente debatido durante los últimos años, ya que la naturaleza de la principal especie oxidante no está clara todavía. La controversia se centra en saber si la oxidación está mediada por radicales OH,^{14,17} huecos de la banda de valencia^{15,19} o radicales superóxido.^{9,13,16,18,20} Recientemente, Pak y col.²¹ han discutido sobre la imposibilidad de que los radicales superóxido sean los oxidantes principales del arsenito. En cualquier caso, parece ser que las especies intermedias de As(IV) juegan un papel crítico en el mecanismo global.^{20,22} Por una parte pueden actuar como un eficaz agente de doblamiento de corriente,^{23,24} inyectando electrones en la banda de conducción del TiO₂ y generando As(V), y por otro lado pueden también actuar como un centro de recombinación externo, reaccionando con un aceptor de electrones disuelto (oxígeno^{14,22}) o desproporcionando a As(III) y As(V),^{18,20} si está acumulado en cantidad suficiente. Respecto a esta cuestión se ha publicado recientemente una revisión que

trata sobre los mecanismos de oxidación del As(III) en condiciones de fotólisis homogénea y heterogénea.²⁵

El proceso de oxidación a As(V) parece ser que ocurre principalmente en la superficie de TiO₂, ya que tanto el As(III) como el As(V) se adsorben fuertemente sobre el mismo.^{9,14,16} En consecuencia, la caracterización tanto de la superficie del fotocatalizador como de las especies adsorbidas puede ofrecer información importante sobre el mecanismo de fotooxidación que esté operando. La técnica de XPS es muy útil para la detección de diferentes especies adsorbidas,^{26,27} como se ha demostrado ampliamente. En el caso del arsénico, se ha empleado eficazmente para estudiar la adsorción irreversible y posterior oxidación de As(III) sobre un electrodo de Pt (111).²⁸ Por otra parte, mediante XPS se ha podido confirmar información mecanística sobre la reducción de birnesita (δ -MnO₂) por ácido arsenioso.²⁹ Igualmente, se ha empleado con éxito para la detección de pérdidas de arsénico de minerales naturales, como la enargita (sulfuro de arsénico y cobre).^{30,31}

En este capítulo se va a estudiar la fotooxidación de As(III) a As(V). Mediante medidas convencionales de fotoelectroquímica, en condiciones de circuito abierto o cortocircuito, estudiamos el efecto de la concentración de arsenito y/o arseniato. Los resultados observados se contrastan con medidas de XPS, que confirman la presencia de As(III) y/o As(V) en superficie. Proponemos un mecanismo tentativo para los procesos fotoinducidos, donde la especie As(IV) actúa tanto como un agente de doblamiento de corriente como un centro de recombinación externo (dismutación). La combinación de medidas fotoelectroquímicas y de caracterización superficial ha resultado útil para la elucidación parcial de las etapas fundamentales involucradas en la fotooxidación de As(III). Desde un punto de vista más práctico, y debido al rango de concentraciones empleado en el estudio, los resultados obtenidos pueden ser útiles tanto para la eliminación medioambiental de arsénico (III) como para el tratamiento de efluentes industriales contaminados con arsénico (III) (concentraciones mayores de 500 μ M).

7.2. Resultados experimentales.

7.2.1. Caracterización de los electrodos mediante XPS.

En la Fig. 7.1 se recogen las medidas de XPS (As 3d) para electrodos de TiO₂ con As(III) ó As(V) pre-adsorbido en superficie (sin iluminar). Las muestras fueron preparadas como sigue: sobre FTO, se preparó una capa de P25 de forma convencional, definiendo un área aproximada de 1 cm². Entonces, se equilibraron los electrodos durante 1 h en oscuridad con disoluciones de NaAsO₂ o Na₂HAsO₄ (electrolito soporte: NaClO₄ 0.5 M, pH 3.0). Las concentraciones de As(III/V) se fijaron en 20 μM, 500 μM y 2 mM. Tras la equilibración, los electrodos fueron lavados tres veces con agua destilada, para evitar posibles reacciones del exceso de arsénico cuando se analizan las muestras en condiciones de alto vacío.²⁹ Finalmente, las muestras fueron secadas en el ambiente y analizadas.

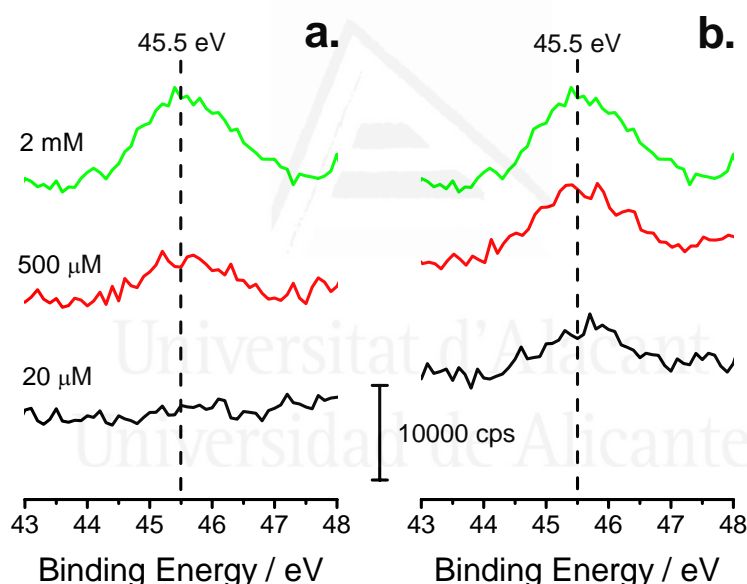


Figura 7.1 Espectros XPS para un electrodo de P25 equilibrado con una disolución de (a) As(III) o (b) As(V), con una concentración de 20 μM (negro), 500 μM (rojo) y 2 mM (verde). Área expuesta de los electrodos: 1 cm²; Espesor de los electrodos: 5 μm. Las medidas de XPS fueron obtenidas usando radiación Mg Ka (1253.6 eV). Para compensar la carga de la muestra durante el análisis, todas las energías de enlace fueron referidas a la señal C 1s (285.0 eV). La señal fue adquirida durante 0.1 s.

Debemos considerar la posibilidad de diferentes estados de oxidación para el As: As⁰ (41.6 eV), As^{III} (44.2 eV) o As^V (45.4 eV).^{10,32} Como se puede observar, tanto con la pre-adsorción de As(III) como con As(V), todas las señales aparecen centradas entorno a 45.5 eV, correspondiéndose con As(V). Este resultado indica que el As(III) es capaz de oxidarse a As(V) en oscuridad, por lo menos a nivel de la (sub)monocapa adsorbida superficialmente.

7.2.2. Medidas fotoelectroquímicas a circuito abierto.

En la Fig. 7.2 se presenta el potencial a circuito abierto (*open-circuit potencial*, OCP) en oscuridad y bajo iluminación en función del arsenito (Fig. 7.2a) o arseniato (Fig. 7.2b) añadido.

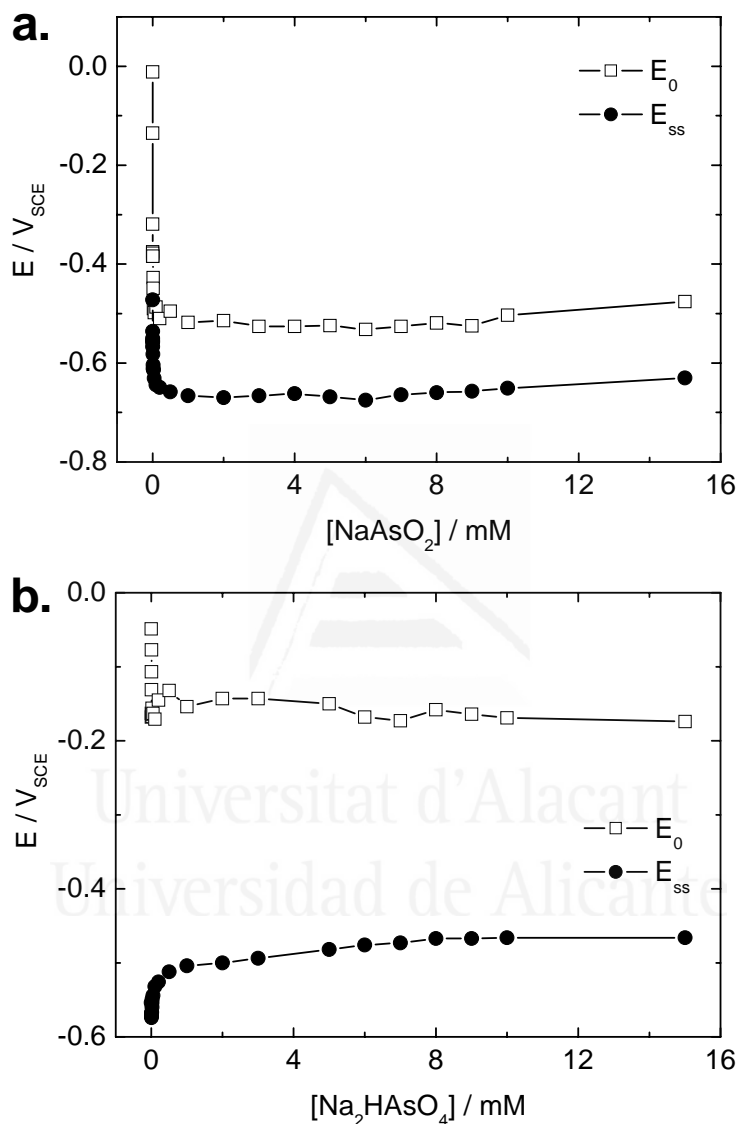


Figura 7.2 Valores de potencial estacionario a circuito abierto en oscuridad (E_0 , cuadrados blancos) y bajo iluminación (E_{ss} , círculos negros), en función de la concentración añadida de arsenito (a) o arseniato (b). Área del electrodo: 1.5 cm^2 ; espesor del electrodo: $5 \text{ }\mu\text{m}$; iluminación: EE, lámpara de arco de Xe de 300 W, con un filtro IR de agua (10 cm de longitud) y un filtro UV (cut-off, $\lambda > 300 \text{ nm}$); disolución: NaClO_4 0.5 M, pH 3.0, purgada con N_2 .

Cuando aumenta la concentración de arsenito, se observa un acusado descenso en ambos potenciales; el OCP en oscuridad desciende hasta $\sim 500 \text{ mV}$, mientras que el OCP bajo iluminación desciende unos 200 mV. Por otra parte, en presencia de arseniato, el OCP en oscuridad disminuye unos 200 mV, mientras que el OCP bajo

iluminación aumenta cerca de 150 mV. En este último caso, el OCP en oscuridad no desciende tanto como con arsenito.

En la Fig. 7.3 se muestran las curvas normalizadas de relajación del potencial a circuito abierto tras interrupción de la iluminación, y en función de la concentración añadida de arsenito (Fig. 7.3a) o arseniato (Fig. 7.3b). Las curvas fueron tomadas tras cortar la iluminación, siendo en principio el proceso predominante la recombinación (ver Capítulo 6).

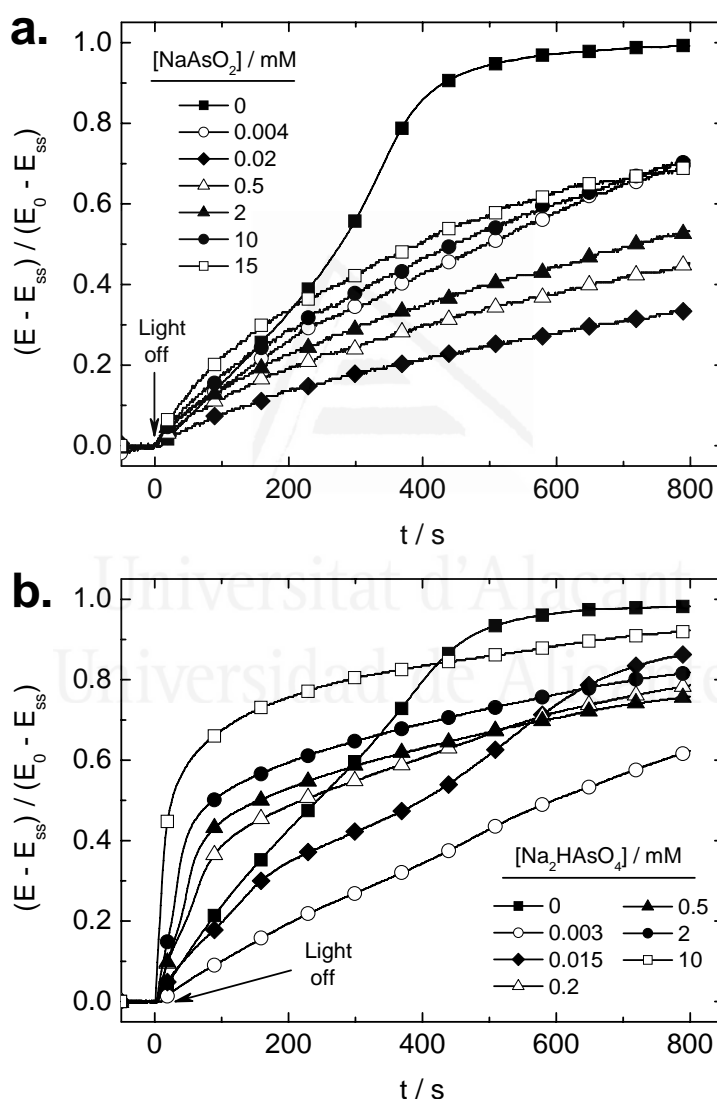


Figura 7.3 Relajación del potencial a circuito abierto normalizado, después de iluminar el electrodo, y para diferentes concentraciones de arsenito (a) o arseniato (b). La normalización fue realizada respecto al potencial a circuito abierto estacionario bajo iluminación (E_{ss}) y en oscuridad (E_0). Ver pie de figura 7.2 para el resto de condiciones experimentales.

En el caso del arsenito, inicialmente, a medida que aumenta la concentración, se observa que la relajación se hace más lenta. Para concentraciones superiores a 20 μM , la relajación vuelve a acelerarse, estabilizándose a partir de 2 mM, pero nunca llega a ser tan rápida como en ausencia de arsénico. Por otra parte, para el arseniato ocurre un efecto similar; inicialmente, la relajación se hace más lenta (concentración 3 μM); para concentraciones superiores, la relajación se acelera de nuevo. Es destacable que en este caso la relajación llega a hacerse mucho más rápida que en ausencia de As. Las mismas medidas fueron realizadas en presencia de oxígeno, pero no se observó un efecto significativo en la cinética de relajación del potencial. En la Fig. 7.4 se muestran los valores de la pseudo-constante de recombinación (k_r) a tiempo cero, en presencia de arsenito y arseniato.

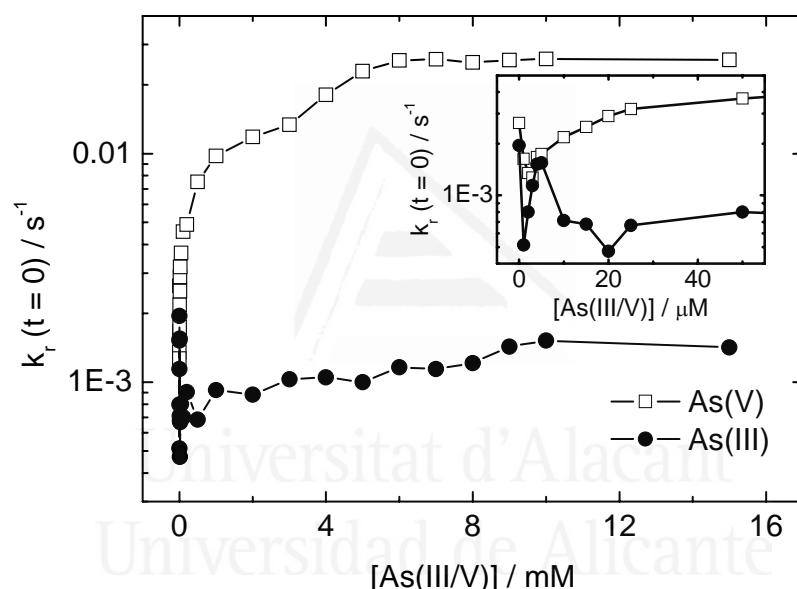


Figura 7.4 Variación de la constante cinética de recombinación a tiempo 0 con la concentración de arsenito (●) o arseniato (□). Los valores fueron obtenidos ajustando los valores iniciales del fotopotencial normalizado de la Fig. 7.3 a la ec. 7.1.

Los valores se obtuvieron tras ajustar los 200 primeros puntos (tras interrumpir la iluminación) de las Figs. 7.3a, b a un modelo cinético de primer orden (ec. 7.1):

$$\left(\frac{E - E_{ss}}{E_0 - E_{ss}} \right) = 1 - \exp(-k_r t) \quad (7.1)$$

Tal y como podemos observar, la constante de recombinación es un orden de magnitud inferior para el arsenito que el arseniato. En ambos casos, la constante crece a medida que aumenta la concentración de arsénico en disolución; sin embargo, en el rango de

muy bajas concentraciones (0-5 μM), la adición de arsénico III ó V hace bajar el valor de la constante.

7.2.3. Medidas fotoelectroquímicas a potencial controlado.

En la Fig. 7.5 se recogen los voltagramas bajo iluminación EE (electrodo-electrolito) de un electrodo de P25 en presencia de una disolución con arsenito (NaAsO_2) en diferentes concentraciones (ver detalles experimentales en el pie de figura).

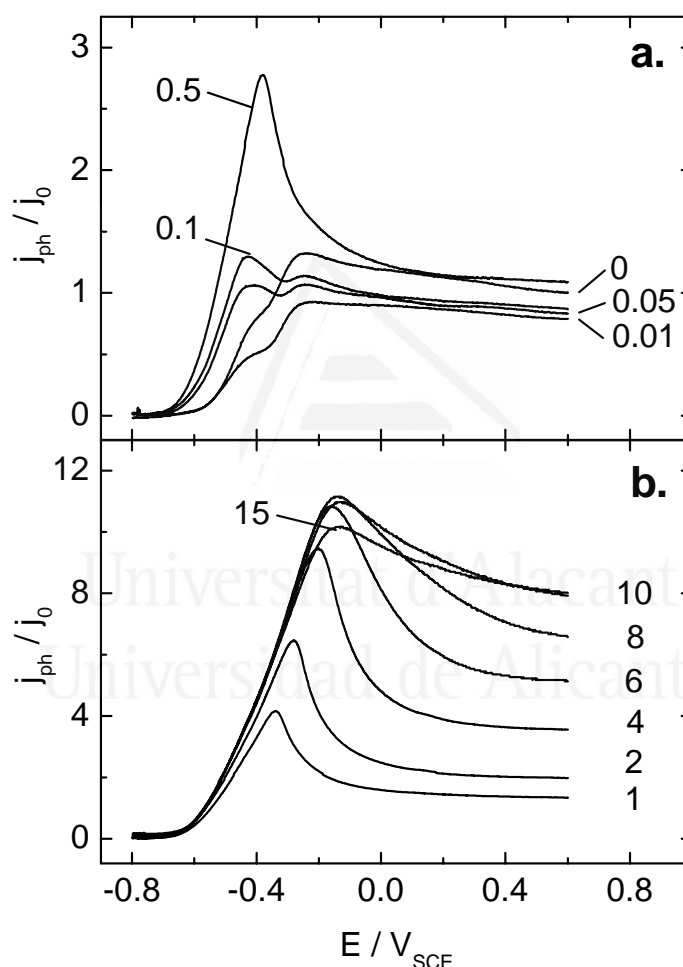


Figura 7.5 Voltagramas normalizados para la fotooxidación de arsenito añadido en diferentes concentraciones: (a) 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 mM y (b) 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15 mM. La normalización fue realizada respecto a la fotocorriente del electrodo en el electrolito soporte a +0.6 V frente SCE (j_0). Igualmente, la corriente fue corregida restando la contribución en oscuridad (contribución capacitiva al voltagrama). Área del electrodo: 1.5 cm^2 ; espesor del electrodo: 5 μm ; iluminación: EE, lámpara de arco de Xe de 300 W, con un filtro IR de agua (10 cm de longitud) y un filtro UV (cut-off, $\lambda > 300$ nm); velocidad de barrido: 20 mV/s; disolución: NaClO_4 0.5 M, pH 3.0, purgada con N_2 .

Para concentraciones tan bajas como 50 μM (Fig. 7.5a), aparece un pre-pico a potenciales entorno a -0.4 V frente SCE (-0.16 V frente NHE). En el rango de

concentraciones de 1 a 50 μM , la densidad de fotocorriente (j) disminuye a potenciales positivos, a la vez que aumenta de forma acusada la densidad de corriente del pre-pico y el potencial del pico se desplaza hacia valores más positivos. Sin embargo, para concentraciones mayores de 500 μM , toda la densidad de corriente aumenta y la intensidad del pico se satura entorno a 10-15 mM.

Para asignar el pre-pico, se realizaron barridos voltamétricos cuasi-estacionarios a velocidades de barrido muy bajas (2 mV/s), con iluminación interrumpida y en presencia y ausencia de NaAsO_2 500 μM (Fig. 7.6).

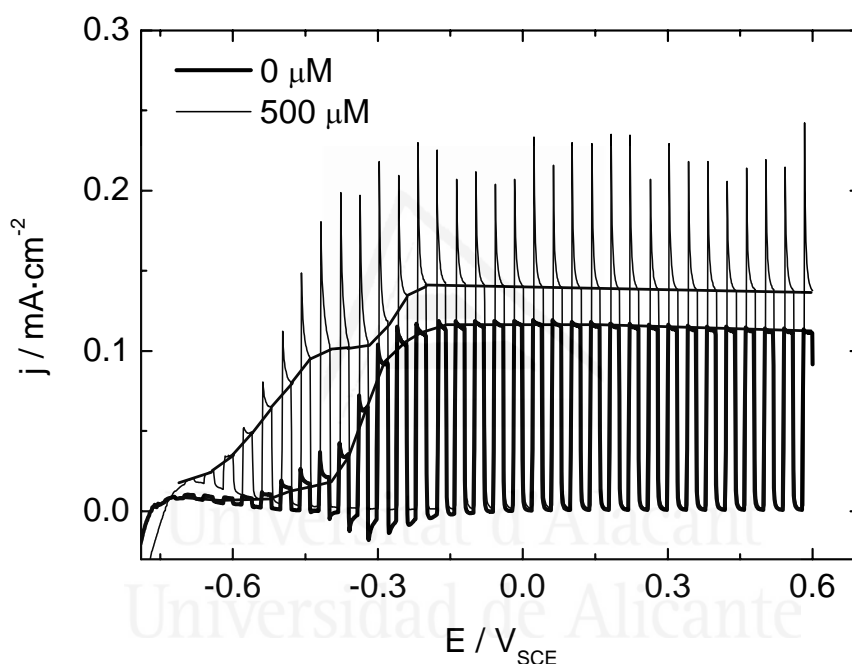


Figura 7.6 Voltagramas bajo iluminación interrumpida en presencia (línea fina) y ausencia (línea gruesa) de NaAsO_2 0.5 mM. Las líneas auxiliares unen los valores de fotocorriente antes de interrumpir la iluminación. Ver pie de figura 7.2 ó 7.5 para el resto de condiciones experimentales.

Sin arsenito, el voltagrama muestra sólo una onda con un potencial de semionda ($E_{1/2}$) de -0.33 V frente SCE (-0.09 V frente NHE). En presencia del arsenito, se produce un desplazamiento del potencial de inicio de la fotocorriente (onset) hacia valores más negativos, y el voltagrama muestra dos ondas, la primera con un potencial de semionda de $E_{1/2} = -0.30$ V frente NHE y la segunda con $E_{1/2} = -0.02$ V frente NHE. Además, se produce un aumento en la fotocorriente estacionaria en la región de potenciales positivos en un 20% (comparar las líneas auxiliares). Aunque no se muestra, ambas ondas no pueden ser resueltas a concentraciones superiores de arsenito. Se debe

destacar que la forma de los transitorios depende fuertemente de la presencia de As(III). En su presencia aparece un pico inicial seguido de un rápido descenso de la fotocorriente. En ausencia de As el transitorio muestra una corriente aproximadamente constante. Esta forma del transitorio se debe correlacionar con la oxidación del arsenito adsorbido, cuya concentración va disminuyendo conforme aumenta el tiempo de exposición a la iluminación.

También se han realizado medidas estacionarias de fotocorriente (Figs. 7.7 y 7.8). En la Fig. 7.7a, se muestran las medidas de densidad de fotocorriente estacionaria (normalizada) medida tras 1 min de iluminación a +0.6 V frente SCE, y en función de la concentración de arsenito añadido.

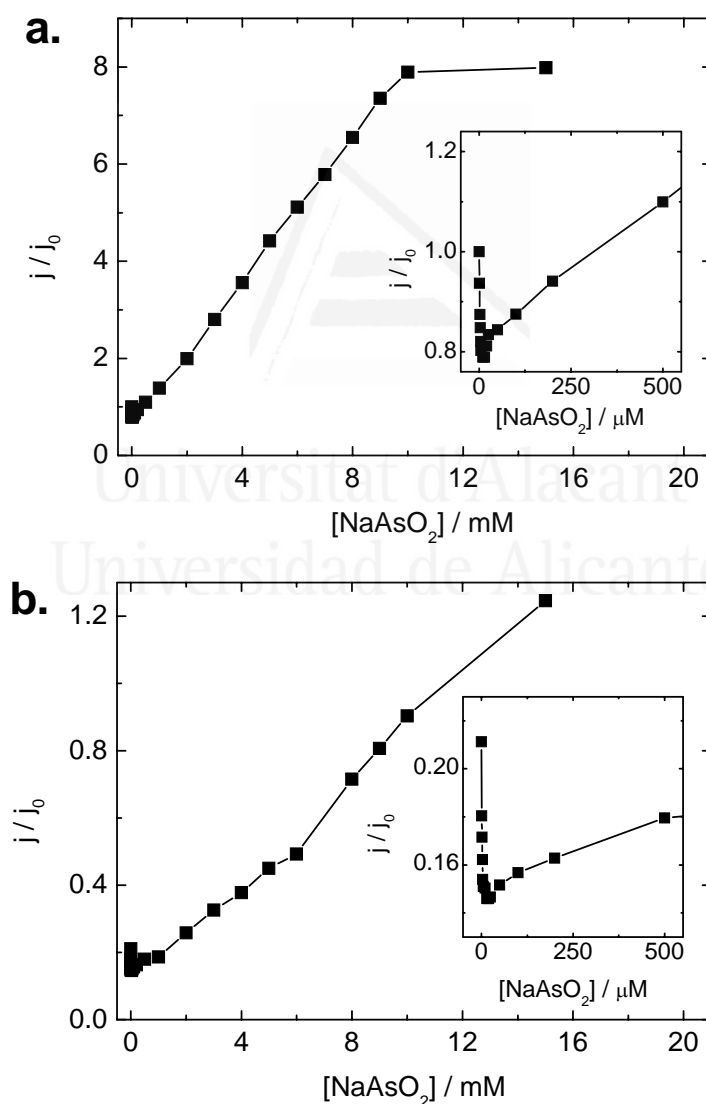


Figura 7.7 Fotocorriente estacionaria normalizada, obtenida a +0.6 V frente SCE, tras 1 min de iluminación en función de la concentración de arsenito añadida. La disolución fue purgada con N_2 (a) u O_2 (b). La normalización fue realizada con respecto a la fotocorriente en el electrolito soporte al mismo potencial estacionario con purga de N_2 ($j_0 = 0.161 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Ver pie de figura 7.2 ó 7.5 para el resto de condiciones experimentales.

Se pueden distinguir claramente tres regiones diferentes:

- i) De 0 M a 25 μM : existe una disminución en la fotocorriente a un valor mínimo cercano al 80% de su valor inicial.
- ii) De 25 μM a 10 mM: la fotocorriente aumenta linealmente con la concentración, hasta que alcanza un valor máximo, 8 veces superior al valor inicial de fotocorriente.
- iii) De 10 mM a 15 mM, no hay cambios sustanciales en la fotocorriente, saturándose el proceso de multiplicación de la corriente.

En la Fig. 7.7b se muestra el mismo tipo de experimento, pero con purga de oxígeno. Se puede apreciar que el factor de multiplicación de la fotocorriente es menor que con nitrógeno, mientras que la concentración de arsenito requerida para alcanzar saturación del efecto es superior (mayor que 15 mM). Por último, la misma medida fue realizada con arseniato (Fig. 7.8). Se observa un descenso continuo en la fotocorriente a medida que aumenta la concentración de Na_2HAsO_4 . A 500 μM , la densidad de corriente disminuye hasta un 60% de su valor inicial, alcanzándose un valor mínimo del 40% del valor inicial a 15 mM.

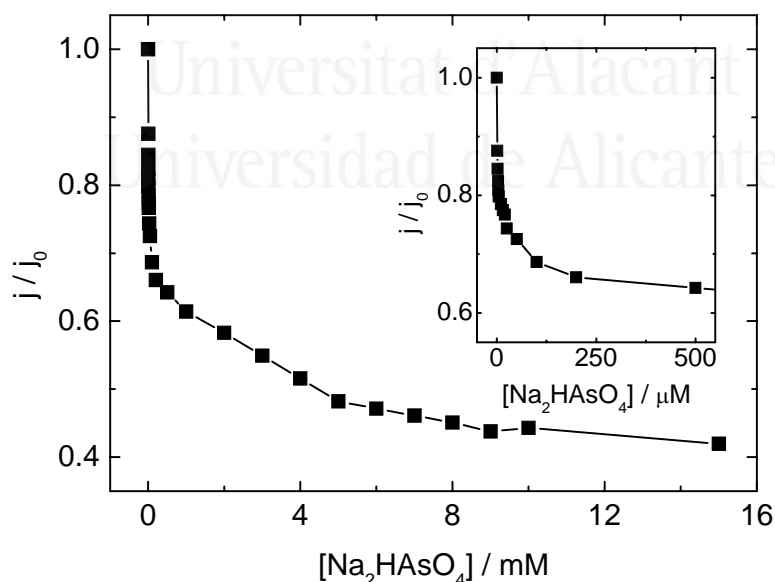


Figura 7.8 Transitorios de fotocorriente estacionaria normalizados, obtenidos a +0.6 V frente SCE, tras 1 min de iluminación y en función del arseniato añadido. La disolución fue purgada con N_2 . La normalización fue realizada con respecto a la fotocorriente en el electrolito soporte al mismo potencial estacionario (j_0). Ver pie de figura 7.2 ó 7.5 para el resto de condiciones experimentales.

Finalmente, en la Fig. 7.9 se muestra la generación de oxígeno para un electrodo iluminado, en presencia y ausencia de arsenito. El oxígeno fue medido mediante un electrodo de oxígeno (ver Capítulo 3 con los detalles del mismo) introducido en una célula de teflón y con un volumen de disolución de 120 mL.

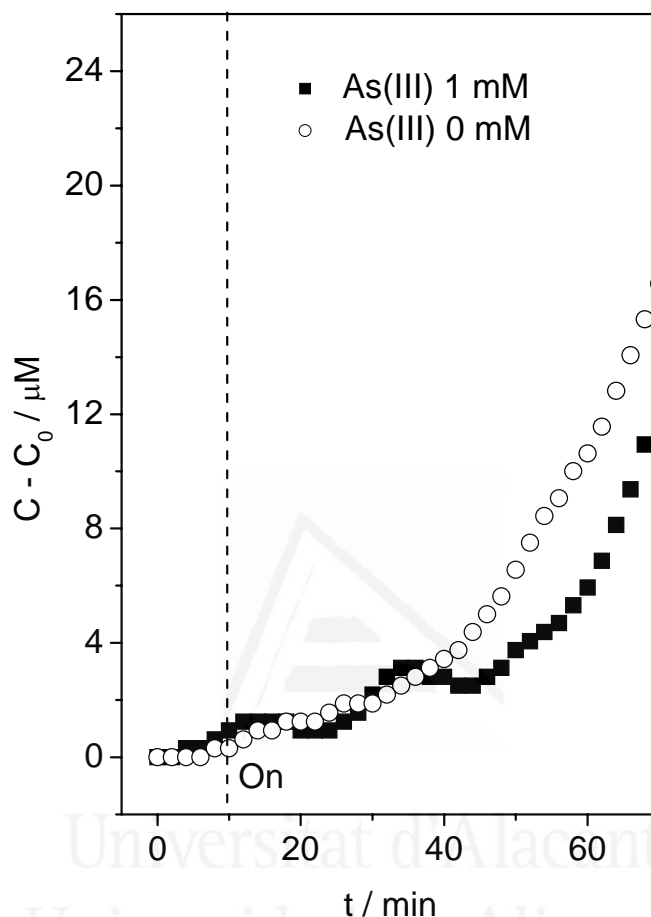


Figura 7.9 Concentración de oxígeno generada potenciales a +600 mV durante 1 h de iluminación EE de un electrodo de P25, en contacto con una disolución de NaClO_4 0.5 M, tamponada a pH 3.0, y purgada con N_2 , en ausencia (○) y presencia (■) de arsenito (NaAsO_2) 1 mM; electrodo de referencia, Ag/AgCl/KCl (sat.); contraelectrodo, hilo de Pt. La iluminación fue realizada con una lámpara de arco de Xe de 300 W, sin filtro de agua ni UV ("cut-off filter"). La concentración está referida respecto a su valor en oscuridad antes de la iluminación (C_0).

Como podemos observar, en presencia de arsenito 1 mM se produce un descenso en la producción de oxígeno. Este hecho apunta a que predomina su oxidación en vez de la del agua, lo que apunta al hecho de ser un eficiente capturador de huecos fotogenerados.

7.3. Discusión.

Para poder interpretar todos los resultados experimentales observados, vamos a postular un posible mecanismo para la fotooxidación del As(III) sobre TiO_2 , en base a las diferentes propuestas que han aparecido en la literatura.¹³⁻²⁰ En la Fig. 7.10 vienen resumidos todos los posibles procesos del mecanismo propuesto:

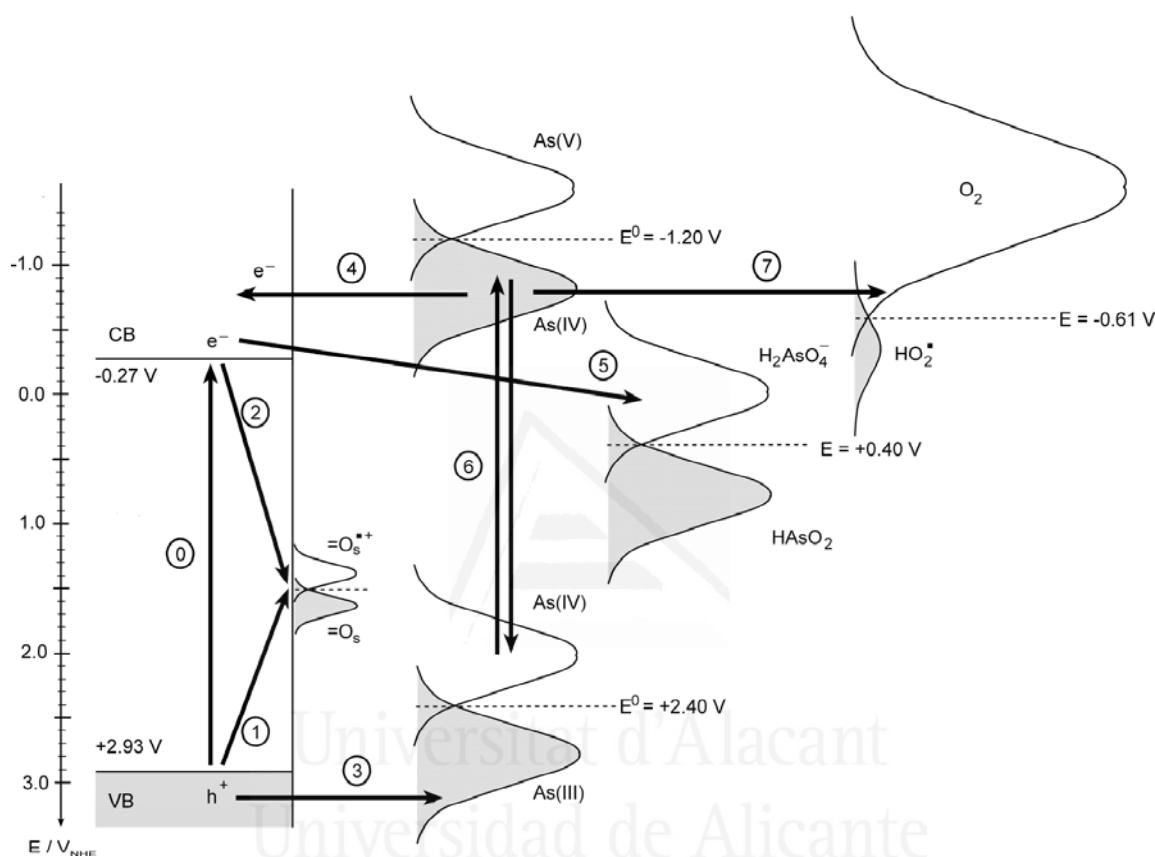


Figura 7.10 Esquema del diagrama de bandas para el sistema $\text{TiO}_2/\text{As(V)}/\text{As(III)}$ a $\text{pH} = 3.0$, donde se muestran los principales procesos del mecanismo propuesto. 0, fotogeneración de los pares electrón-hueco; 1, atrapamiento de los huecos libres de la banda de valencia en los sitios superficiales de oxígeno ($=\text{O}_s$) como radicales $=\text{O}_s^{*+}$; 2, recombinación de los huecos atrapados como radicales $=\text{O}_s^{*+}$ con los electrones libres de la banda de conducción; 3, transferencia de hueco al As(III); 4, inyección electrónica del As(IV) a la banda de conducción; 5, atrapamiento electrónico mediado por el As(V); 6, dismutación del As(IV) en As(III) y As(V); 7, reacción del As(IV) con O_2 en disolución. A $\text{pH} = 3.0$, la especie predominante de As(III) es HAsO_2 , y la de As(V) es H_2AsO_4^- .⁹ Los potenciales tipo son: $E^0(\text{HO}_2^*/\text{O}_2) = -0.61 \text{ V}_{\text{NHE}}$, $E^0(\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{HAsO}_2) = +0.67 \text{ V}_{\text{NHE}}$.⁹ Como energía de reorganización (λ), se ha supuesto un valor de 0.5 eV para todos los pares, 0.1-0.2 eV para el par $=\text{O}_s^{*+}/=\text{O}_s$, y entorno a 1.0-1.5 eV para el par redox del oxígeno. Para el par del oxígeno, se ha supuesto que $[\text{O}_2] = 1000 [\text{HO}_2^*]$.

Nótese que no hemos considerado la variación del potencial estándar del par redox en función de la adsorción de las especies en superficie. Teniéndola en cuenta, la diferencia entre los niveles de Fermi de los pares redox antes ($\varepsilon_F(\text{aq})$) y después ($\varepsilon_F(\text{ad})$) de la adsorción será:³³

$$\varepsilon_F(ad) - \varepsilon_F(aq) = -[\Delta G_{ox}^0(ad) - \Delta G_{red}^0(ad)] \quad (7.2)$$

donde la energía libre del proceso de adsorción de las especies oxidada (*ox*) y reducida (*red*) viene dada por:

$$\Delta G_{ox}^0(ad) = -kT \ln(K_{ad}(ox)), \Delta G_{red}^0(ad) = -kT \ln(K_{ad}(red)) \quad (7.3)$$

siendo *k* la constante de Boltzmann, $K_{ad}(ox)$ la constante del equilibrio de adsorción de la especie oxidada, y $K_{ad}(red)$ la constante del equilibrio de adsorción de la especie reducida. Teniendo en cuenta los valores reportados en la literatura para la constante del equilibrio de adsorción de As(III) y As(V) sobre TiO₂ a pH = 3.0,⁹ el potencial estándar debe desplazarse -0.08 V_{NHE}. Como se ve, la corrección no es importante.

Las etapas fundamentales del mecanismo propuesto son las siguientes:

Etapla 0: Fotogeneración del par electrón-hueco en el óxido de titanio.



Etapla 1: Atrapamiento del hueco libre de la banda de valencia en forma de radicales = O_s^{+•}.



Etapla 2: Recombinación de los huecos atrapados con electrones libres de la banda de conducción.



Etapla 3: Oxidación del As(III) mediada por los huecos fotogenerados (atrapados o libres), generando la especie intermedia As(IV).



Etapa 4: Inyección electrónica del As(IV) a la banda de conducción del óxido de titanio, a través de un mecanismo de doblamiento de corriente. Se genera la especie As(V).



Etapa 5: Atrapamiento electrónico de los electrones fotogenerados en la banda de conducción, mediada por el As(V). Se obtiene la especie As(III).



Etapa 6: Dismutación del As(IV) fotogenerado, mediante un proceso bimolecular que genera As(III) y As(V). Es considerada como una etapa de recombinación electrón-hueco.



Etapa 7: Reacción bimolecular del As(IV) fotogenerado con el oxígeno disuelto en disolución. Es considerada como una etapa de recombinación externa.



Las medidas de XPS (Fig. 7.1) revelan que partiendo tanto de As(III) como de As(V), finalmente se obtiene As(V) en superficie. Los resultados demuestran, en todo caso, que el arsénico se adsorbe sobre el óxido de titanio, lo que apunta que los procesos redox fotoinducidos son de naturaleza superficial. Los resultados también parecen indicar, a juzgar por la intensidad de las señales, que la adsorción de As(V) es más favorable que la de As(III).⁹

El comportamiento (foto)electroquímico de las películas de TiO₂ en presencia de arsenito y arseniato, sin la aplicación de un potencial externo, reproducen el comportamiento del catalizador en condiciones de circuito abierto. El estudio de los valores estacionarios del potencial a circuito abierto bajo iluminación (Fig. 7.2) pueden aportar información sobre la acumulación de electrones durante el proceso fotoquímico,

así como de los procesos de transferencia electrónica (foto)inducidos en la interfase (Capítulos 2 y 5). Las variaciones de potencial que se producen en la oscuridad se atribuyen a la adsorción de aniones, que daría lugar a un cambio de la caída de potencial en la capa de Helmholtz y a un desplazamiento del potencial hacia valores más negativos. Es interesante constatar que el potencial de reposo en oscuridad se estabiliza cuando la concentración de As(III) y As(V) alcanzan valores de 25 μM y 4 μM , respectivamente. Estas concentraciones deben corresponderse a las que dan lugar a saturación del adsorbato.⁹ En el caso del As(III), el OCP bajo iluminación también disminuye al aumentar la concentración de arsénico, lo que indica que puede capturar con eficacia los huecos; sigue una tendencia similar a la observada en oscuridad, con lo que la especie que captura los huecos (libres) debe ser el adsorbato (ec. 7.7). Por otro lado, cabe mencionar que el As(V) puede actuar como agente de captura electrónica (ec. 7.9), dado que el potencial del par As(V)/As(III) está por debajo del borde inferior de la banda de conducción (Fig. 7.10), con lo que en caso de fotogenerarse electrones, es termodinámicamente favorable que sean transferidos desde el óxido de titanio hasta el As(V). De hecho, el OCP bajo iluminación aumenta progresivamente al ir añadiendo As(V), lo que confirma la anterior hipótesis.

El estudio de la relajación del (foto)potencial tras la iluminación (Fig. 7.3) permite revelar importantes aspectos de los procesos de recombinación asociados con los electrones fotogenerados, y cómo son afectados por la presencia de arsenito o arseniato. La introducción de pequeñas cantidades de ambas especies produce una ralentización de la recombinación; este fenómeno se puede atribuir a un cambio en el estado de los huecos atrapados, que puede resultar del bloqueo de los sitios superficiales, o del atrapamiento en forma de especies de arsénico. En el caso del As(V) (Fig. 7.3b), la introducción de cantidades apreciables da lugar a una relajación más rápida, lo que apunta de nuevo al hecho de que se puede comportar como un aceptor electrónico (oxidante, ec. 7.9). Algo similar ocurre cuando se introduce oxígeno.

La información proporcionada por las medidas de OCP fue completada realizando medidas de fotocorriente, en condiciones estacionarias (Figs. 7.7 y 7.8) y no estacionarias (voltametría, Figs. 7.5 y 7.6). Las medidas de fotocorriente se realizan mediante la aplicación de un potencial externo (fijo o variable), y proporciona información sobre los diferentes procesos de transferencia electrónica que ocurren en la interfase. En presencia de As(III) (Figs. 7.5-7.7), se produce una multiplicación de la fotocorriente que demuestra que el arsenito se fotooxida con facilidad; este aumento no se debe a la mejora en la fotooxidación del agua, como demuestra la Fig. 7.9. Por otra

parte, dos hechos indican que el reactivo está adsorbido: la aparición en el voltagrama de una pre-onda, y la forma de los transitorios de fotocorriente. De manera más importante, la fotooxidación se produce sin oxígeno, dado que donde aparece el pico (Fig. 7.5), el agua no se fotooxida, pero sí que lo hace el arsénico, lo que nos permite descartar el mecanismo del superóxido que necesita la reducción del oxígeno. La presencia del oxígeno tiene un efecto en la fotocorriente, ya que produce una disminución apreciable en la misma, lo que refuerza la posibilidad de que ocurra el proceso 7.11. Con respecto al As(V), éste produce una disminución de la fotocorriente no sólo a bajas concentraciones (debido a su adsorción), sino también a elevadas, lo que es atribuible al hecho de que se comporta como un oxidante (ec. 7.9).

En resumen, con respecto a la fotooxidación del arsénico (III), éste se produce vía el sustrato adsorbido y la transferencia directa de huecos libres de la banda de valencia; del mismo modo, el arsénico (V) actúa como un capturador de electrones de la banda de conducción (oxidante), pero de forma menos eficaz que la captura de huecos por el arsénico (III) (reductor). Por lo que conocemos, nunca antes se han realizado medidas fotoelectroquímicas suficientes para obtener deducciones mecanísticas, como las mostradas en la discusión previa. Los trabajos de Lee y col.¹⁵ y el de Cao y col.¹⁹ son los únicos en los que se concluye que el oxidante principal es el hueco libre de la banda de valencia; por otra parte, el grupo de Kamat¹⁴ y el de Ray y col.¹⁷ afirman que son los radicales OH. El resto de trabajos, de los grupos de Choi^{9,13,18,20} y de Hoffmann,¹⁶ muestran que es el radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) el responsable de la oxidación del arsenito. Recientemente, Pak y col.²¹ han demostrado la imposibilidad de que el radical superóxido esté involucrado en el mecanismo principal de oxidación, concluyendo que en todo caso son los huecos libres o los radicales OH los que actúan como oxidantes. Los resultados presentados en este capítulo indican que los huecos libres son las especies oxidantes principales, lo que está de acuerdo con algunos de los trabajos mencionados previamente.^{15,19,21}

7.4. Conclusiones.

Las medidas electroquímicas estacionarias y no estacionarias de fotocorriente y fotopotencial, complementadas mediante medidas superficiales de XPS, han resultado útiles en el esclarecimiento de parte del mecanismo de fotooxidación del arsénico (III). Se ha comprobado que tanto el As(III) como el As(V) están adsorbidos en la superficie del TiO_2 , produciéndose saturación a bajas concentraciones (del orden de 25 y 4 μM ,

respectivamente). La fotooxidación del As(III) ocurre en ausencia de oxígeno, incluso a potenciales a los que no ocurre la fotooxidación del agua, lo que apunta a que los huecos libres en la banda de valencia son las especies activas. También se puede concluir que el As(V) puede funcionar, una vez adsorbido, como especie aceptora de electrones, aunque no de manera efectiva dado que fotocorrientes significativas se registran en la fotooxidación de As(III) sobre electrodos nanoporosos de óxido de titanio.

7.5. Referencias

- 1 W.R. Cullen, K.J. Reimer, *Chem. Rev.*, **1989**, 89, 713.
- 2 M. Leist, R.J. Casey, D. Caridi, *J. Hazard. Mater.*, **2000**, B76, 125.
- 3 A.H. Smith, P.A. Lopipero, M.N. Bates, C.M. Steinmaus, *Science*, **2002**, 296, 2145.
- 4 G-S. Zhang, J-H. Qu, H-J. Liu, R-P. Liu, G-T. Li, *Environ. Sci. Technol.*, **2007**, 41, 4613.
- 5 S. Ouvrard, Ph. De Donato, M.O. Simonnot, S. Begin, J. Ghanbaja, M. Alnot, Y.B. Duval, F. Lothe, O. Barres, M. Sardin, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2005**, 69, 2715.
- 6 S. Bang, M.D. Johnson, G.P. Korfiatis, X. Meng, *Water Res.*, **2005**, 39, 763.
- 7 S.R. Kanel, J-M. Greneche, H. Choi, *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, 40, 2045.
- 8 M. Bissen, M. Vieillard-Baron, A.J. Schindelin, F.H. Frimmel, *Chemosphere*, **2001**, 44, 751.
- 9 H. Lee, W. Choi, *Environ. Sci. Technol.*, **2002**, 36, 3872.
- 10 M. Pettine, L. Campanella, F.J. Millero, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1999**, 63, 2727.
- 11 M. Kim, J. Nriagu, *J. Sci. Total Environ.*, **2000**, 37, 1581.
- 12 H. Chihpin, J.R. Pan, M. Lee, S. Yen, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2007**, 82, 289.
- 13 J. Ryu, W. Choi, *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, 40, 7034.
- 14 T. Xu, P.V. Kamat, K.E. O'Shea, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 9070.
- 15 S-H. Yoon, J.H. Lee, *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, 39, 9695.
- 16 M.A. Ferguson, M.R. Hoffmann, J.G. Hering, *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, 39, 1880.
- 17 P.K. Dutta, S.O. Pehkonen, V.K. Sharma, A.K. Ray, *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, 39, 1827.
- 18 J. Ryu, W. Choi, *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, 40, 7034.
- 19 W.H. Leng, X.F. Cheng, J.Q. Zhang, C.N. Cao, *Environ. Sci. Technol.*, **2007**, 41, 6311.
- 20 J. Ryu, W. Choi, *Environ. Sci. Technol.*, **2007**, 41, 6313.
- 21 S-H. Yoon, S-E. Oh, J.E. Yang, J.H. Lee, M. Lee, S. Yu, D. Pak, *Environ. Sci. Tech.*, **2009**, 43, 864.
- 22 U.K. Klänig, B.H.J. Bielski, K. Sehested, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 2717.
- 23 W.P. Gomes, T. Freund, S.R. Morrison, *J. Electrochem. Soc.*, **1968**, 115, 818.
- 24 E.C. Dutoit, F. Cardon, W.P. Gomes, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **1976**, 80, 1285.
- 25 V.K. Sharma, P.K. Dutta, A.K. Ray, *J. Environ. Sci. Health A*, **2007**, 42, 997.
- 26 D. Briggs, M.P. Seah, *Practical Surface Analysis* (vol. 1); John Wiley: England, United Kingdom, **1990**.
- 27 G. Ertl, J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH: Weinheim, Germany, **1985**.
- 28 W.P. Zhou, L.A. Kibler, D.M. Kolb, *Electrochim. Acta*, **2004**, 49, 5007.
- 29 H.W. Nesbitt, G.W. Canning, G.M. Bancroft, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1998**, 62, 2097.
- 30 D. Fullston, D. Fornasiero, J. Ralston, *Langmuir*, **1999**, 15, 4530.
- 31 M. Fantauzzi, D. Atzei, B. Elsener, P. Lattanzi, A. Rossi, *Surf. Interface Anal.*, **2006**, 38, 922.
- 32 J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, J. Castain, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Perkin-Elmer Corporation: Minnesota, United States of America, **1992**.
- 33 N. Sato, *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*, **1998**, Elsevier Science



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo 8

Modificación de la Actividad Fotoelectrocatalítica mediante Adsorción

Capítulo 8. Modificación de la Actividad Foelectrocatalítica mediante Adsorción

8.1. Modificación mediante adsorción de fluoruro.

- 8.1.1. Evidencias experimentales directas de la fluoración del óxido de titanio.
- 8.1.2. Fotooxidación del agua, metanol y ácido fórmico.
- 8.1.3. Fotooxidación del catecol y fenol.
- 8.1.4. Relajación del fotopotencial en presencia de fluoruro.

8.2. Modificación mediante adsorción de aluminio (III).

- 8.2.1. Comportamiento voltamétrico en presencia de Al (III).
- 8.2.2. Estudio fotocatalítico de la oxidación de ácido salicílico.

8.3. Conclusiones.

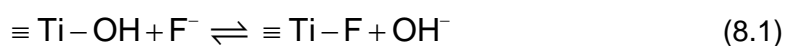
8.4. Referencias.



8.1. Modificación mediante adsorción de fluoruro.

Las modificaciones superficiales y del seno de las nanopartículas de TiO₂ pueden alterar la eficiencia de las vías de transferencia electrónica que ocurren en la interfase electrolito-semiconductor, modificando su fotoactividad. Algunos de los modificadores superficiales más estudiados han sido iones inorgánicos comunes, como haluros,¹⁻³ sulfatos, fosfatos, nitratos o percloratos.^{3,4} Estas especies pueden afectar a la actividad del fotocatalizador (principalmente a la oxidación de compuestos orgánicos) compitiendo por las especies oxidantes fotogeneradas o bloqueando los sitios activos del fotocatalizador.³ Entre los diferentes esfuerzos para mejorar las propiedades fotocatalíticas, la fluoración parece ser uno de los más interesantes. De hecho, la fluoración se ha investigado en relación con el dopado (TiO_{2-x}F_x) y también con la complejación superficial (TiO₂-F); en el primer caso, la estructura cristalina del óxido es cambiada por la adición de átomos de flúor, mientras que en el último, la superficie es alterada por la adsorción de aniones fluoruro. Los primeros artículos datan de principios de los 90, y trataban con electrodos monocristalinos. Se fluoraban (dopaban) y estudiaban sus propiedades fotoelectroquímicas,⁵ incluido el efecto de cambio de la posición del potencial de banda plana del semiconductor.⁶ Más tarde, se reportó que el dopado con fluoruro mejoraba las propiedades fotocatalíticas del óxido de titanio, facilitando la fluoración selectiva de moléculas orgánicas.⁷ A finales de los 90, los estudios sobre la fluoración de nanopulvos y electrodos nanoporosos empezaron a crecer. Se realizaron diferentes tipos de estudios sobre la fluoración; se demostró que el fluoruro puede mejorar la cristalinidad del óxido de titanio,⁸⁻¹⁰ y en consecuencia su reactividad, aumentar su hidrofiliidad¹¹ y cambiar su estructura de bandas.^{12,13} Además, la fluoración también se ha empleado como una herramienta más para investigar el mecanismo de fotooxidación de diferentes compuestos orgánicos e inorgánicos.¹⁴⁻¹⁶

Aunque la fluoración de las nanopartículas puede ser realizada por dopado⁸⁻¹⁰ o complejación¹¹⁻¹⁶ superficial, este último método ha atraído mayor atención. La fluoración superficial parece ser una reacción de intercambio de ligandos entre los aniones fluoruro y los grupos hidroxilo superficiales (TiO₂-OH), de acuerdo con la ecuación (8.1):



Desde que los primeros artículos sobre la fluoración superficial aparecieron en el año 2000,^{17,18} decenas de trabajos se han publicado sobre este tema. Este interés probablemente se debe a la simplicidad del procedimiento experimental junto con el drástico cambio que la fluoración produce tanto en la superficie del óxido como en sus propiedades reactivas. Se ha publicado que la fluoración superficial mejora la velocidad de degradación del fenol,¹⁷⁻¹⁹ *acid red I*,^{20,21} ácido benzoico,^{19,21} tetrametilamonio,²² *Acid Orange 7*,²³ benceno,²⁴ rojo brillante reactivo,²⁵ cianuro²⁶ y *N*-nitrosodimetilamina²⁷ en disolución acuosa. Choi y col. estudiaron su efecto sobre el mecanismo de oxidación del arsenito.¹⁴ Watanabe y col. mostraron el aumento en la generación de radicales OH tras la fluoración y su efecto sobre la oxidación de especies triazínicas cíclicas.¹⁵ Además, la fluoración cambió la velocidad fotocatalítica de producción de peróxido de hidrógeno afectando a la oxidación de las especies orgánicas.¹⁶ Este efecto positivo del fluoruro se ha adscrito a un aumento en la generación de radicales OH libres, dado que los grupos OH superficiales son reemplazados por fluoruro. En consecuencia, la oxidación de los sustratos orgánicos ocurriría en disolución, convirtiéndose el proceso en más homogéneo. Además, la adsorción de fluoruro también puede desplazar otros adsorbatos de los sitios superficiales de Ti(IV),²⁵ incluyendo al reactivo. En tal caso, la oxidación por transferencia directa de hueco se inhibe, ya que la adsorción es un pre-requisito para la captura inelástica del hueco. Por tanto, la presencia del fluoruro debería conducir a un descenso en la eficiencia del fotocatalizador; sin embargo, en pocas publicaciones se reporta un descenso en la fotoreactividad. Éste es el caso del ácido fórmico²¹ y del dicloroacetato.²³ Se ha encontrado un aumento en la velocidad fotocatalítica para algunos reactivos que se enlazan fuertemente al óxido de titanio.²⁵ Xu y col.²⁵ han explicado este hecho asumiendo que la reactividad relativa entre varias especies activas sigue el orden de radicales hidroxilo libres > huecos superficiales > radicales hidroxilo enlazados a la superficie. Independientemente de esto, el fluoruro mejora la actividad del fotocatalizador cuando los reactivos causan la desactivación del catalizador. Una mejora similar puede ocurrir cuando un intermedio que puede inducir recombinación es eliminado de la superficie. Xue y col.²⁸ han propuesto un nuevo modelo, que involucra un incremento en la desorción de radicales OH inducida por los iones fluoruro presentes en la capa de Helmholtz, a través de un enlace de hidrógeno con el flúor. Más recientemente, Yu y col.²⁹ mostraron un incremento en la actividad para la degradación de acetona usando muestras fluoradas preparadas por un método hidrotérmico. Chen y col.³⁰ estudiaron la degradación fotocatalítica de Rodamina B, mostrando una velocidad de degradación aumentada tras la fluoración. Finalmente, Yu

y col.³¹ estudiaron la degradación de azul de metileno³² por medio de microesferas fluoradas obtenidas sonoquímicamente.

Como se pretende ilustrar en esta memoria, las medidas electroquímicas proporcionan información importante en estudios de fotocátalisis heterogénea con óxido de titanio.³³⁻³⁶ Contrariamente a las reacciones fotocatalíticas heterogéneas, en los experimentos fotoelectroquímicos las reacciones de oxidación y reducción pueden ser estudiadas independientemente (Capítulo 5). Las medidas electroquímicas constituyen un método relativamente simple, rápido y preciso para estudiar los cambios que sufren las muestras de óxido de titanio cuando son modificadas superficialmente, tanto a nivel de estructura interfacial como en su actividad fotocatalítica; particularmente, en el caso de la fluoración del óxido de titanio, no sólo la transferencia de huecos desde la banda de valencia es modificada, sino también la transferencia de electrones desde la banda de conducción. Aunque muchos autores han prestado atención al proceso de transferencia de huecos tras la fluoración, se ha reconocido recientemente la importancia de la velocidad de transferencia electrónica, que parece ser diferente para la anatasa y el rutilo.²⁸ Choi y col.²³ han propuesto que $\equiv\text{Ti-F}$ actúa como un sitio de atrapamiento electrónico, que reduce las velocidades de transferencia electrónica interfacial reteniendo fuertemente los electrones atrapados debido a la elevada electronegatividad del fluoruro. Por otro lado, cuando se realiza la degradación fotocatalítica del fenol en suspensiones de $\text{TiO}_2\text{-F}$ y en presencia de Cu^{2+} , se detecta un aumento sinérgico en la actividad del fotocatalizador debido al atrapamiento eficiente de los electrones fotogenerados por el Cu^{2+} .³⁷ Del mismo modo, se ha demostrado recientemente la degradación anóxica de compuestos orgánicos empleando óxido de titanio modificado simultáneamente mediante fluoración superficial y platinización.³⁸ A pesar que las medidas electroquímicas proporcionan información útil sobre la reactividad de la carga fotogenerada, carecen de especificidad química (Capítulo 5). Es altamente recomendable completar estas medidas con información microscópica; en este sentido, las espectroscopías vibracionales -como la infrarroja- proporcionan información valiosa. Recientemente, hemos presentado ejemplos sobre cómo las espectroscopías Raman e infrarroja *in situ* pueden complementar la información cinética típica de las medidas foto(electro)catalíticas tanto para muestras de TiO_2 como de WO_3 .^{39,40}

En esta primera parte del capítulo, vamos a mostrar cómo la fluoración superficial afecta al comportamiento (foto)electroquímico de los electrodos nanoporosos de TiO_2 . El estudio bajo iluminación abarca la fotooxidación del agua y de moléculas orgánicas

modelo (metanol, ácido fórmico, fenol y catecol), racionalizando los resultados mediante el mecanismo Directo-Indirecto (DI).^{33, 34, 41} Estos resultados se complementan, cuando procede, con medidas de infrarrojo *in situ*. Creemos que este tipo de estudios es el primero de esta clase, dado que sólo existen 2 publicaciones recientes sobre el tema;^{12,42} en la primera de ellas,¹² el flúor añadido existía principalmente en forma de $\text{TiO}_{2-x}\text{F}_x$ en vez de adsorbido en superficie. En el último caso,⁴² las propiedades de las películas fluoradas, formadas por esferas ordenadas de P25, se compararon con la misma muestra sin fluorar, mostrando un aumento en la actividad fotoelectrocatalítica. Por último, mostramos los efectos de la fluoración en la recombinación y en la transferencia electrónica al oxígeno,³⁶ mediante medidas de relajación del potencial a circuito abierto (OCP, Capítulo 6).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

8.1.1. Evidencias experimentales directas de la fluoración del óxido de titanio.

La modificación superficial del TiO_2 con fluoruro fue confirmada mediante medidas XPS. Las medidas de XPS y de absorción IR ya han mostrado que los iones fluoruro se adsorben fuertemente sobre el TiO_2 , a través de una reacción de sustitución de ligando -de esfera interna- de los grupos hidroxilo, como se indica en la ecuación (8.1).^{43,44} La Fig. 8.1 muestra los picos XPS de Ti(2p), O(1s) y F(1s) para un electrodo de Degussa P25, antes y después de la fluoración superficial.

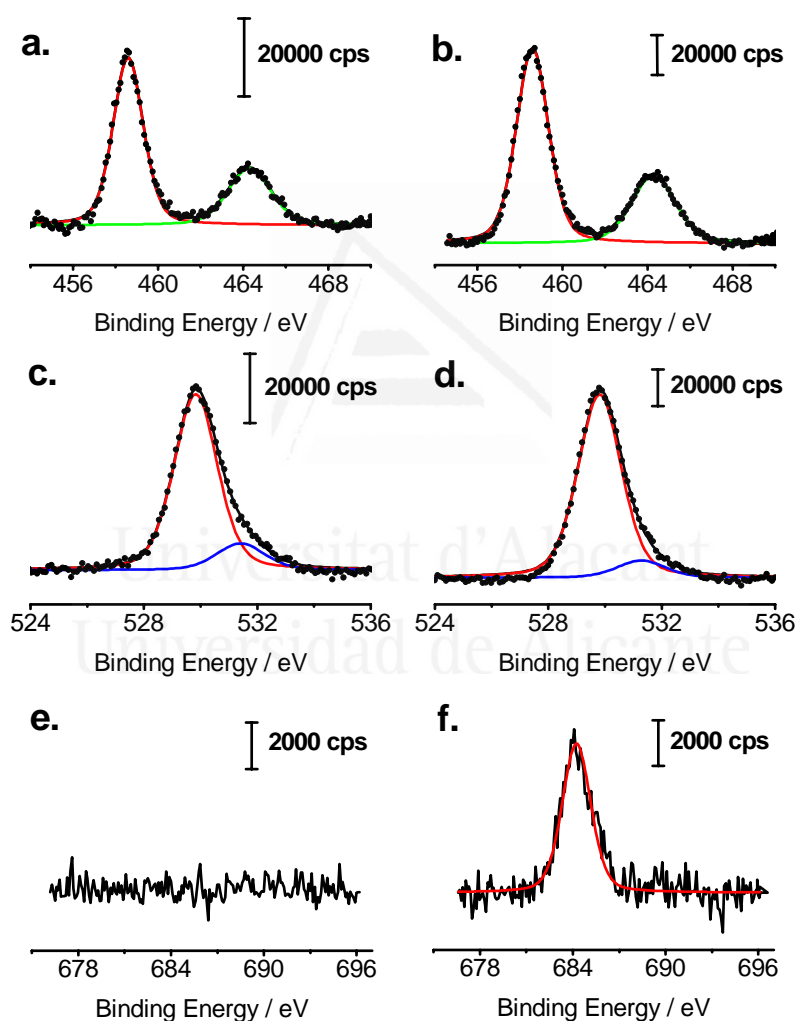


Figura 8.1 Espectros XPS para una muestra de TiO_2 (anatasa+rutilo 4:1, Degussa P25) antes (a, c, e) y después (b, d, e) de la fluoración. Los picos se corresponden con: Ti(2p) (a, b), O(1s) (c, d) y F(1s) (e, f). Ver los detalles de la preparación de las muestras en el texto.

La muestra de TiO₂-F fue preparada mediante inmersión durante toda la noche en una disolución de NaClO₄ 0.5 M (pH = 3.5) conteniendo (HF + NaF) 10 mM; posteriormente, fue lavada varias veces con agua y secada. Obviamente, las señales de Ti, O y C (de la contaminación aérea, éste último) existen en la superficie de ambos tipos de electrodos, mientras que la señal de F sólo es detectada en la muestra sin fluorar. Además, para el O(1s), el pico del espectro XPS es asimétrico, lo que deriva de la contribución de dos entornos químicos diferentes: la principal contribución se atribuye al oxígeno de la red cristalina, centrada en 529.8 eV, y la otra contribución, centrada en 531.5 eV, se adscribe al oxígeno en los grupos hidroxilo superficiales o agua.^{13,45} El pico F(1s) a 684 eV se origina del fluoruro en superficie ($\equiv\text{Ti-F}$) formado por un intercambio de ligando entre los aniones fluoruro en disolución y los grupos hidroxilo superficiales sobre TiO₂ ($\equiv\text{Ti-OH}$). No aparece ninguna señal de fluoruro a 688 eV, adscrita al flúor sustitucional en la red cristalina del TiO₂.^{11,12} Del mismo modo, no aparecen desplazamientos o cambios en la intensidad de los picos Ti 2p_{1/2} (464 eV) y Ti 2p_{3/2} (459 eV) tras la fluoración, lo que indica que la adsorción no causa diferencias significativas en la estructura nanocristalina del TiO₂. La deconvolución del pico O 1s tras la fluoración superficial revela una menor contribución de los átomos de oxígeno superficial; de hecho, la relación entre las intensidades de los picos de los átomos de oxígeno del seno (Ti-O²⁻, 530 eV) y de la superficie (Ti-OH⁻, 531 eV) aumenta de 6.0 a 9.7.

Se obtuvieron resultados similares con electrodos de anatasa+rutilo 1:1 (PI-KEM) y anatasa (Alfa-Aesar), lo que demuestra que la fluoración ocurre independientemente de la estructura del óxido de titanio, como se ha publicado previamente en la literatura.²⁸ Adicionalmente, se realizó un experimento de fluoración en el que la muestra fue guardada en oscuridad durante varias semanas antes de la medida de XPS (Fig. 8.2), lo que reveló la aparición de una segunda contribución en el pico de F(1s) centrada en 687 eV; por tanto, el contacto con la disolución durante periodos mayores permite la incorporación de átomos de F en la red cristalina del óxido, dopando la muestra.

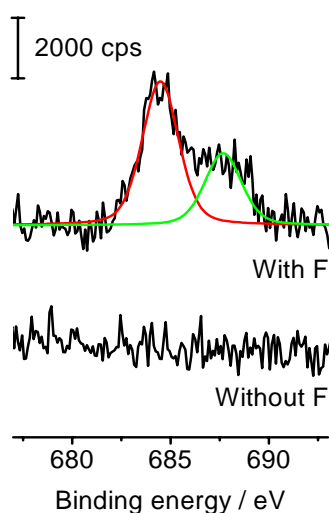


Figura 8.2 Espectros XPS para una muestra de TiO_2 (anatasa, Alfa Aesar) guardada durante varias semanas en oscuridad y tras fluoración. Los picos se corresponden con $\text{F}(1s)$. Ver los detalles de la preparación de las muestras en el texto.

Para confirmar el proceso de intercambio de ligandos hidroxilo superficiales debido a la fluoración, se registró el potencial a circuito abierto (OCP) tras la adición de fluoruro (Fig. 8.3).

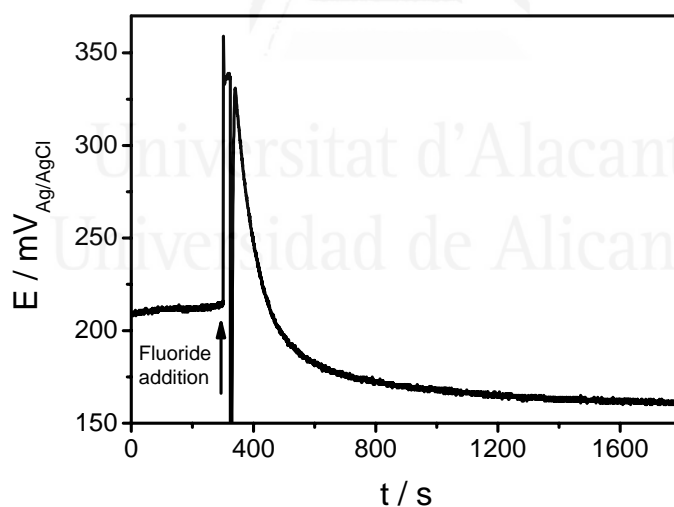


Figura 8.3 Transitorio de potencial a circuito abierto (OCP), antes y después de la fluoración. El transitorio se obtuvo para un electrodo de PI-KEM ($d = 10 \mu\text{m}$), en una disolución de NaClO_4 0.5 M purgada con N_2 y tamponada a pH 3.5. Tras la adición de fluoruro, la concentración final en disolución fue de 0.01 M ($\text{HF} + \text{NaF}$).

Como se puede observar, existe una disminución (de entorno a 53 mV) en el OCP debido a la descarga superficial tras la adición de fluoruro. Pelizzetti y col. fueron capaces de mostrar que debido a la fluoración existe un amplio rango de pH (de 3 a 6) en el que la carga superficial es casi cero, lo que está en línea con las medidas del OCP mostradas.

8.1.2. Fotooxidación del agua, metanol y ácido fórmico.

Los experimentos voltamétricos bajo iluminación fueron realizados primero en ausencia de cualquier especie orgánica reductora, empleando una disolución de NaClO_4 0.5 M (ajustada a $\text{pH} = 3.5$, para maximizar la posterior adsorción de fluoruro sobre el óxido de titanio¹⁷) y purgada con N_2 . De este modo, la única reacción posible es la fotooxidación del agua. Los experimentos voltamétricos en oscuridad (ver Capítulo 4) muestran que la fluoración induce un aumento de la carga capacitiva, lo que sugiere un incremento en el grado de reversibilidad del proceso de inserción/desinserción de carga en la nanoestructura; del mismo modo, la fluoración induce un desplazamiento del pico asociado con los bordes de grano hacia potenciales más positivos. Los resultados obtenidos bajo iluminación dependen de la naturaleza del nanopolvo empleado para preparar los electrodos nanoporosos. El mayor efecto positivo fue observado para la muestra de PI-KEM, lo que está en consonancia con el mayor efecto observado en la voltametría en oscuridad (ver Capítulo 4). La Fig. 8.4 contiene -para esta muestra comercial- los perfiles voltamétricos obtenidos tanto en oscuridad como bajo iluminación, en ausencia y en presencia de fluoruro 0.01 M.

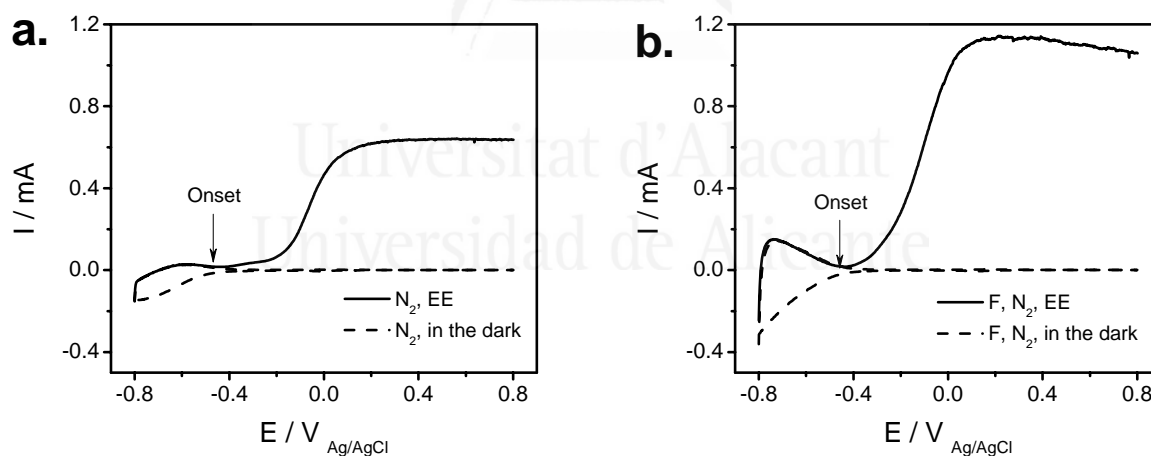


Figura 8.4 Voltagramas para un electrodo nanoporoso de anatasa+rutilo 1:1 (PI-KEM, $d = 10 \mu\text{m}$) en oscuridad (---) y bajo iluminación policromática (—) empleando una disolución de NaClO_4 0.5 M, purgada con N_2 , y tamponada a $\text{pH} 3.5$, en ausencia (a) y en presencia (b) de $(\text{HF}+\text{NaF})$ 0.01 M. Velocidad de barrido: $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Intensidad de luz: $(0.38 \pm 0.05) \text{ W}$.

La iluminación activa, en ambos casos, el desarrollo de fotocorrientes anódicas significativas, asociadas con la fotooxidación del agua, de acuerdo con:



Como se observa, la fluoración superficial aumenta significativamente la velocidad de fotogeneración de oxígeno aunque no haya cambios significativos en el potencial de inicio de la fotocorriente. Para otros óxidos nanoscópicos, se midió un menor aumento en la fotocorriente (Degussa P25 y Sachtleben), siendo el efecto incluso negativo para las películas nanoporosas de anatasa (Alfa Aesar). En presencia de metanol, y para el electrodo de TiO_2 (PI-KEM), la introducción de fluoruro induce un aumento en la fotocorriente y un pequeño desplazamiento en el potencial de inicio de la misma (+36 mV). Como en el caso de la fotooxidación del agua, el fluoruro tiene un efecto positivo en la actividad fotoelectrocatalítica, como se muestra en la Fig. 8.5.

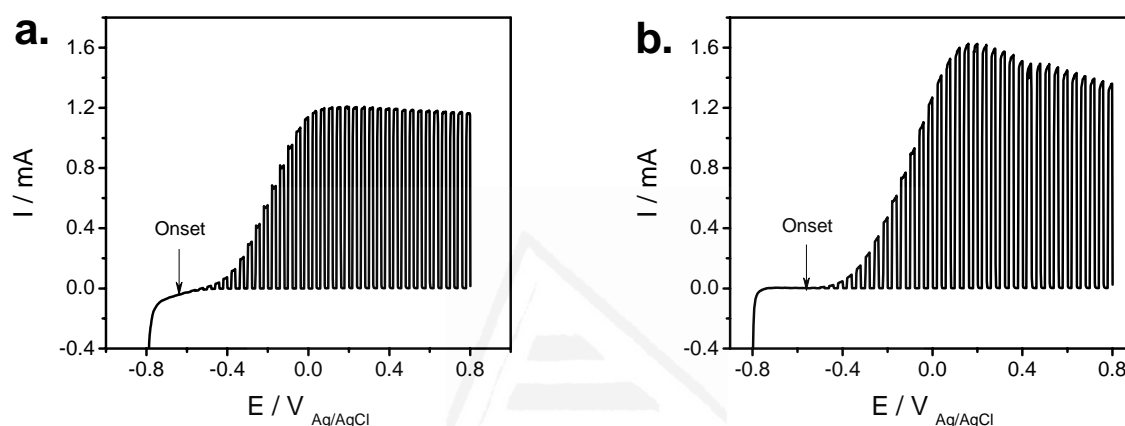


Figura 8.5 Voltagramas para un electrodo nanoporoso de anatasa+rutilo 1:1 (PI-KEM, $d = 10 \mu\text{m}$) en oscuridad (---) y bajo iluminación policromática (—) empleando una disolución de NaClO_4 0.5 M, purgada con N_2 , y tamponada a pH 3.5, conteniendo CH_3OH 0.01 M, en ausencia (a) y en presencia (b) de (HF+NaF) 0.01 M. Velocidad de barrido: $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Intensidad de luz: $(0.38 \pm 0.05) \text{ W}$.

La Fig. 8.6 muestra voltagramas bajo iluminación interrumpida para un electrodo de PI-KEM en presencia de ácido fórmico, antes y después de la adición de fluoruro.

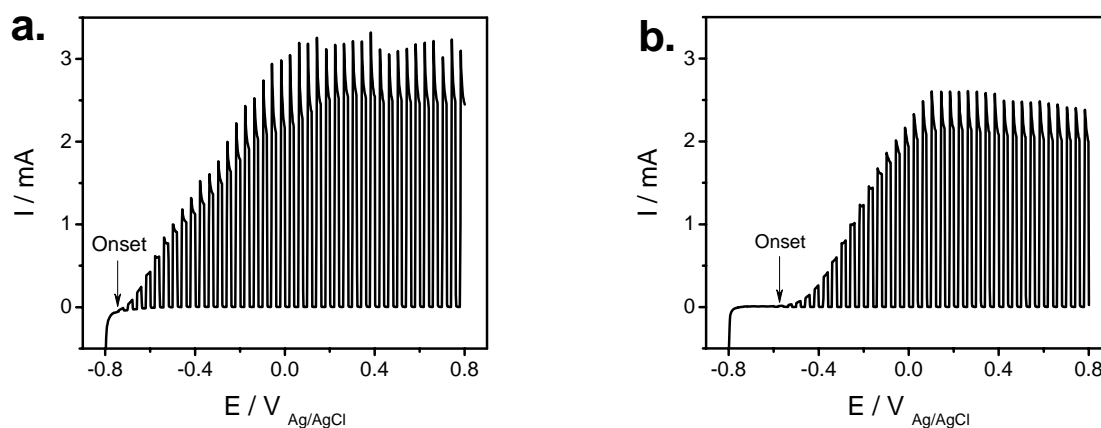


Figura 8.6 Voltagramas para un electrodo nanoporoso de anatasa+rutilo 1:1 (PI-KEM, $d = 10 \mu\text{m}$) en oscuridad (---) y bajo iluminación policromática (—) empleando una disolución de NaClO_4 0.5 M, purgada con N_2 , y tamponada a pH 3.5, conteniendo HCOOH 0.01 M, en ausencia (a) y en presencia (b) de (HF+NaF) 0.01 M. Velocidad de barrido: $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Intensidad de luz: $(0.38 \pm 0.05) \text{ W}$.

En este caso, la fotooxidación del HCOOH es más efectiva sobre TiO₂ sin fluorar que sobre el electrodo de TiO₂-F. La modificación con fluoruro produce tanto una disminución de la fotocorriente como un desplazamiento del potencial de inicio de la fotocorriente hacia potenciales menos negativos. Es conocido que el HCOOH se adsorbe sobre TiO₂; una evidencia experimental de este hecho puede encontrarse en los voltagramas obtenidos bajo iluminación modulada (Figs. 8.5 y 8.6). Se observa que en el caso del fórmico los transitorios reflejan una disminución de la fotocorriente a diferencia de lo que ocurre en el caso del metanol. Esta bajada es resultado de una disminución en el recubrimiento del ácido cuando éste empieza a fotooxidarse. Como en el caso de la fotooxidación del agua, los resultados obtenidos para la fotooxidación de los compuestos orgánicos dependen de la muestra de TiO₂. En el caso de la fluoración de Degussa P25, se observó una disminución muy importante de las fotocorrientes asociadas a la fotooxidación del ácido fórmico.

Para obtener una evidencia microscópica y directa de la adsorción del ácido fórmico, se realizaron medidas de infrarrojo en configuración de reflexión total atenuada (ATR-IR) con una película nanoporosa de óxido de titanio Degussa P25; debido a problemas de adherencia con el prisma de ATR (ZnSe), no empleamos las capas de PI-KEM (ver Capítulo 5). La Figura 8.7 muestra los espectros ATR-IR obtenidos para una disolución acuosa de HCOOH 10 mM en NaClO₄ 0.5 M (pH = 3.5), en contacto con una capa de TiO₂ depositada sobre un prisma de ZnSe.

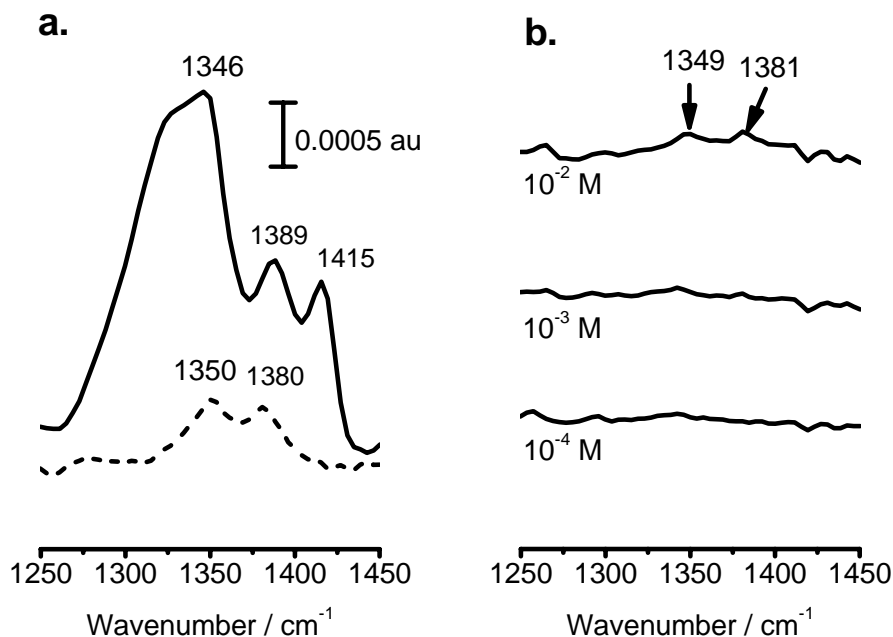


Figura 8.7 (a) Espectros ATR-IR de HCOOH adsorbido sobre TiO_2 (Degussa P25, $d = 5 \mu\text{m}$) en contacto con una disolución de NaClO_4 0.5 M, tamponada a pH 3.5 y conteniendo HCOOH 0.01 M (—), y tras la adición de (HF+NaF) 0.01 M (---). (b) Espectros ATR-IR de HCOOH adsorbido sobre TiO_2 fluorado en contacto con una disolución de NaClO_4 0.5 M, tamponada a pH 3.5, conteniendo (HF+NaF) 0.01 M y en presencia de diferentes concentraciones de HCOOH.

El espectro medido en ausencia de la capa de óxido mostró sólo trazas de bandas, lo que nos permite considerar despreciables la contribución de las especies en disolución al espectro global. Se observan dos bandas intensas a 1346 cm^{-1} [$\nu_s(\text{COO})$] y 1389 cm^{-1} [$\delta(\text{HCO})$], en presencia de la película de TiO_2 , que pueden ser adscritas a la adsorción de formiato.^{46,47} Al añadir (HF+NaF) 10 mM, se observa un importante descenso en la intensidad de las bandas ATR-IR (Fig. 8.7a). Además, cuando el fluoruro fue preabsorbido sobre la superficie de TiO_2 , fue necesario aumentar la concentración del ácido fórmico en disolución hasta 10 mM para detectar una señal proveniente del mismo, como mostramos en la Fig. 8.7b. De hecho, la señal obtenida es menor que la de la Fig. 8.7a para la misma concentración del ácido fórmico. De los experimentos ATR-IR se puede concluir que el ácido fórmico puede ser fácilmente desplazado de la superficie del TiO_2 por el fluoruro, mientras que se requiere de una elevada concentración de ácido fórmico en disolución para desplazar el fluoruro adsorbido.

A continuación, se busca una explicación de los resultados obtenidos con agua, metanol y ácido fórmico empleando el modelo directo-indirecto (Capítulo 2).^{33, 34, 41} Podemos distinguir entre dos posibles mecanismos de transferencia de hueco:

indirecto, donde los huecos atrapados como radicales $= O_s^{+\bullet}$ reaccionan con el compuesto orgánico (transferencia de hueco isoenergética), o directo, donde los huecos libres en la banda de valencia reaccionan con el orgánico (transferencia inelástica de hueco). Como ya se ha comentado anteriormente, las moléculas que se adsorben en la interfase TiO_2 -electrolito (p.ej., ácido fórmico) se fotooxidán principalmente mediante un mecanismo directo, mientras que las moléculas que se adsorben débilmente o no se adsorben en la interfase (p.ej., metanol), se fotooxidán por medio de un mecanismo indirecto. Se cree que la fotooxidación del agua, considerada como un proceso competitivo cuando se oxida una molécula orgánica, ocurre mediante transferencia indirecta de huecos, aunque su mecanismo todavía no está completamente esclarecido. Debido al aumento en la fotocorriente observado en presencia de fluoruro para la oxidación del agua y del metanol (Figs. 8.4, 8.5) y el descenso en la misma para la oxidación del ácido fórmico (Fig. 8.6), podemos concluir que la fluoración inhibe el mecanismo de transferencia directa de hueco y mejora el de transferencia indirecta. El primer efecto está en concordancia con los experimentos ATR mostrados en la Fig. 8.7. Tal desplazamiento del compuesto orgánico de la superficie forzaría al proceso de fotooxidación a proceder a través de un mecanismo indirecto, caracterizado por un menor rendimiento cuántico,^{33, 41} y, en consecuencia, por una menor fotocorriente.

En la Figura 8.8 resumimos los diferentes procesos que ocurren en la interfase semiconductor-electrolito iluminada, antes y después de la fluoración, para poder explicar el aumento en la fotoactividad para el mecanismo indirecto y la disminución para el mecanismo directo.

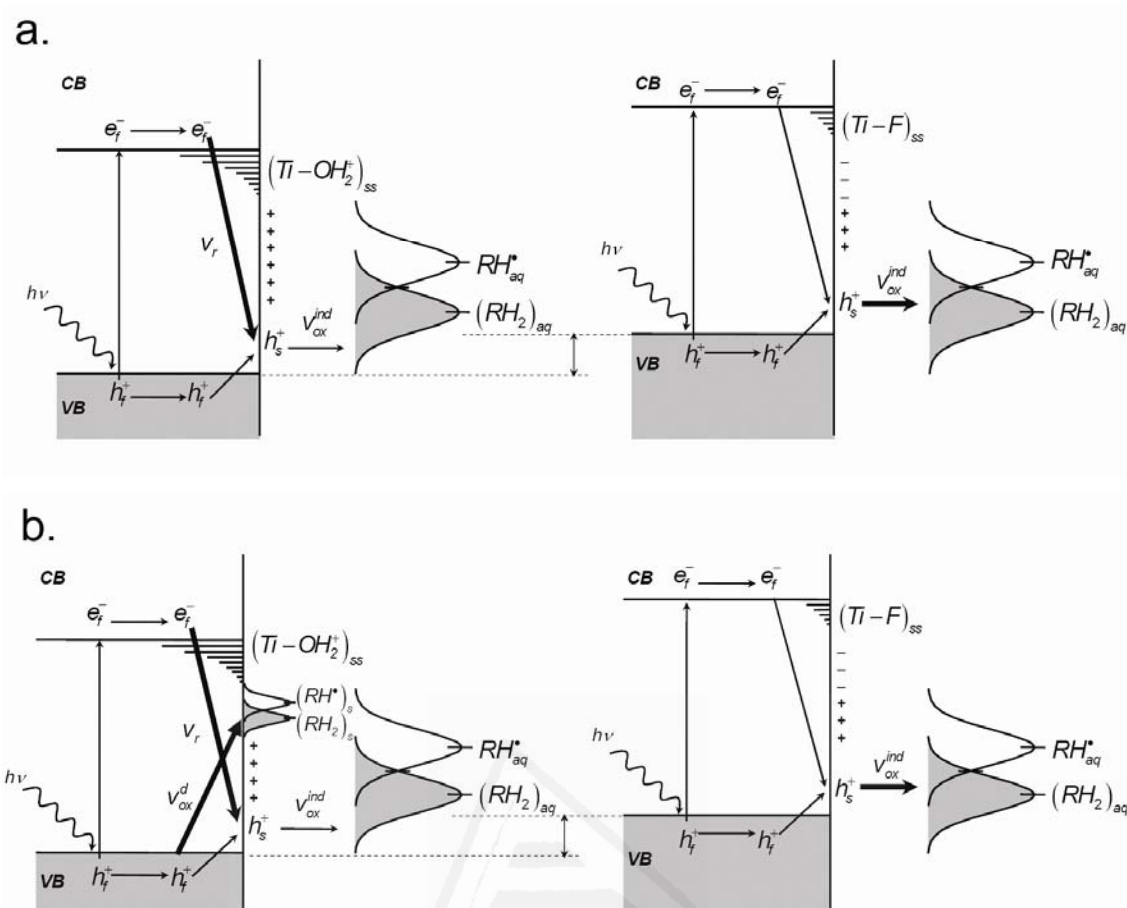


Figura 8.8 Diagrama de bandas para el semiconductor y los niveles energéticos fluctuantes para la molécula orgánica (en disolución, $(RH_2)_{aq}$, o adsorbida, $(RH_2)_s$), mostrando los diferentes procesos que ocurren en un mecanismo indirecto (a) o directo (b) de transferencia de hueco, antes (izquierda) y después (derecha) de la fluoración. e_f^- son los electrones libres en la banda de conducción, h_i^+ representa los huecos libres en la banda de valencia, h_s^+ son los huecos atrapados en la superficie como radicales $= O_s^{+*}$, $(Ti-OH_2^+)_{ss}$ representa los estados superficiales sin fluoración (que siguen una distribución energética exponencial), $(Ti-F)_{ss}$ son los mismos estados pero con fluoración, v_r es la velocidad de recombinación de los huecos atrapados y los electrones libres, v_{ox}^{ind} es la velocidad indirecta de fotooxidación del orgánico y v_{ox}^d es la velocidad directa de fotooxidación. El grosor de las líneas está directamente relacionado con los procesos que ocurren a mayor velocidad.

A pH = 3.5, por debajo del valor de carga en el punto cero (pH_{pzc}), la superficie del óxido de titanio está cargada positivamente. Tras la fluoración, la superficie se descarga aumentando la energía de los bordes de las bandas de valencia y de conducción, de acuerdo con la medida del OCP (Fig. 8.3). En ausencia de fluoruro existe una elevada velocidad de recombinación (v_r), y un pobre solapamiento entre los estados de la banda de valencia y $(RH_2)_{aq}$, con lo que v_{ox}^{ind} es baja. Tras la fluoración, la velocidad de recombinación se reduce, pero además el solapamiento

entre $(RH_2)_{aq}$ y la banda de valencia se incrementa, aumentando por tanto v_{ox}^{ind} . El mecanismo de transferencia directa de hueco a los compuestos orgánicos adsorbidos se favorece mucho en ausencia de fluoruro, debido al pobre solapamiento entre los estados de la banda de valencia y las especies $(RH_2)_{aq}$, con lo que $v_{ox}^d \gg v_{ox}^{ind}$. Sin embargo, tras la fluoración, las especies $(RH_2)_s$ son desplazadas de la superficie, inhibiendo la transferencia directa de hueco al compuesto orgánico adsorbido ($v_{ox}^d \rightarrow 0$). La energía del borde de la banda de valencia aumenta, permitiendo un mejor solapamiento entre la propia banda de valencia y $(RH_2)_{aq}$, aumentando v_{ox}^{ind} . Por tanto, la transferencia isoenergética de huecos atrapados en superficie se podría convertir en una ruta alternativa de fotooxidación de estos compuestos orgánicos.

8.1.3. Fotooxidación del catecol y fenol.

Para completar el estudio del efecto de la fluoración superficial sobre las propiedades fotoelectrocatalíticas del TiO_2 , se analizó la fotooxidación del catecol y del fenol (Capítulo 5). Ambas moléculas son contaminantes reconocidos, siendo el catecol, además, un intermedio en la degradación fotocatalítica del fenol.^{39, 48}

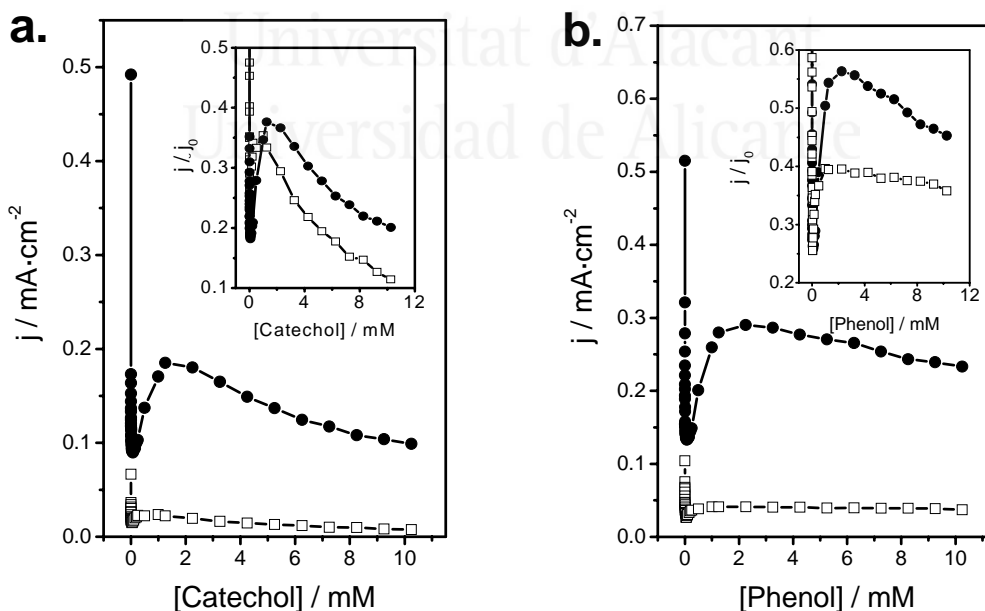


Figura 8.9 Fotocorriente estacionaria frente a la concentración de (a) catecol o (b) fenol, para un electrodo de anatasa+rutilo 1:1 (PI-KEM, $d = 10 \mu m$) en ausencia (\square) y presencia (\bullet) de $(HF+NaF)$ 0.01 M, en contacto con una disolución de $NaClO_4$ 0.5 M, tamponada a $pH = 3.5$ y purgada con N_2 . La fotocorriente fue medida a $0.6 V_{Ag/AgCl}$ y tras 1 minuto de iluminación continua. Inset: fotocorriente normalizada frente a la concentración de (a) catecol o (b) fenol. j_0 representa la densidad de fotocorriente obtenida en ausencia del orgánico. Intensidad de luz: $(0.38 \pm 0.05) W$.

De acuerdo con la Fig. 8.9, la adición de fluoruro da lugar a un gran aumento en la fotocorriente estacionaria medida a potenciales positivos en todo el rango de concentraciones. A nivel cualitativo, el comportamiento de la curva fotocorriente frente a concentración del compuesto orgánico no depende de la presencia de fluoruro y es el descrito en el Capítulo 5.⁴⁹ En ese capítulo, se indicó que dos factores contribuían a reducir la eficiencia del fotocatalizador:

- i) La generación de un radical intermedio que podría recombinarse con los electrones fotogenerados.
- ii) La formación y acumulación sobre la superficie del óxido de productos de oxidación (poliméricos u oligoméricos) que envenenaban la superficie.⁴⁹

La gran mejora que se produce tras la modificación con fluoruro debe estar relacionada con una inhibición de estos procesos. Todo apunta a que el fluoruro inhibe la adsorción del catecol, o de los productos de oxidación del fenol y del catecol, evitando el envenenamiento superficial.

La Figura 8.10 muestra los espectros ATR-IR obtenidos para una película porosa de TiO_2 (Degussa P25) en contacto con una disolución acuosa de NaClO_4 0.5 M a pH = 3.5, en presencia de catecol antes y después de modificar la superficie con fluoruro.

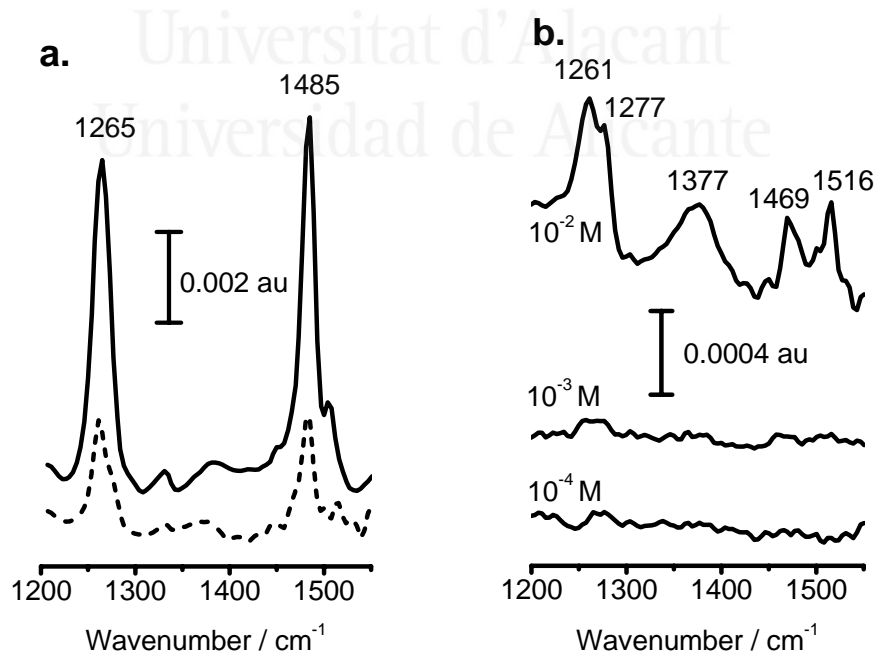


Figura 8.10 (a) Espectros ATR-IR del catecol adsorbido sobre TiO_2 (Degussa P25, $d = 5 \mu\text{m}$) en contacto con una disolución de NaClO_4 0.5 M, tamponada a pH 3.5, que contiene HCOOH 0.01 M (—), y tras la adición de $(\text{HF}+\text{NaF})$ 0.01 M $(\text{HF}+\text{NaF})$ (---). (b) Espectros ATR-IR del catecol adsorbido sobre TiO_2 fluorado en contacto con una disolución de NaClO_4 0.5 M, tamponada a pH 3.5, que contiene $(\text{HF}+\text{NaF})$ 0.01 M y en presencia de diferentes concentraciones de HCOOH .

Los espectros muestran dos bandas intensas a 1265 [$\nu(\text{C-O})$] y 1485 [$\nu(\text{C-C})$] cm^{-1} junto con otras más débiles. Se observaron características similares para la adsorción de catecol sobre Degussa P25 a $\text{pH} = 6.2$.⁵⁰ Puede encontrarse un análisis espectral más detallado en el Capítulo 5. Como en el caso del ácido fórmico, se observa un descenso importante en la intensidad de las bandas ATR-IR tras la adición de (HF+NaF) 10 mM a la disolución. De forma similar, cuando el espectro ATR-IR se registra para una capa nanoporosa de TiO_2 fluorada, se requiere de una concentración de al menos 10 mM para distinguir algunas características del espectro proveniente del catecolato. Por tanto, se puede concluir que el fluoruro inhibe la adsorción de catecol, siendo capaz de desplazarlo de la superficie o de prevenir su adsorción una vez la superficie está fluorada.

8.1.4. Relajación del fotopotencial en presencia de fluoruro.³⁶

Siguiendo el mismo procedimiento presentado en el Capítulo 6, vamos a estudiar cómo se ve afectada la relajación del fotopotencial en presencia de fluoruro. Como se observa en las Figuras 8.11-13, la relajación del fotopotencial se hace significativamente más lenta.

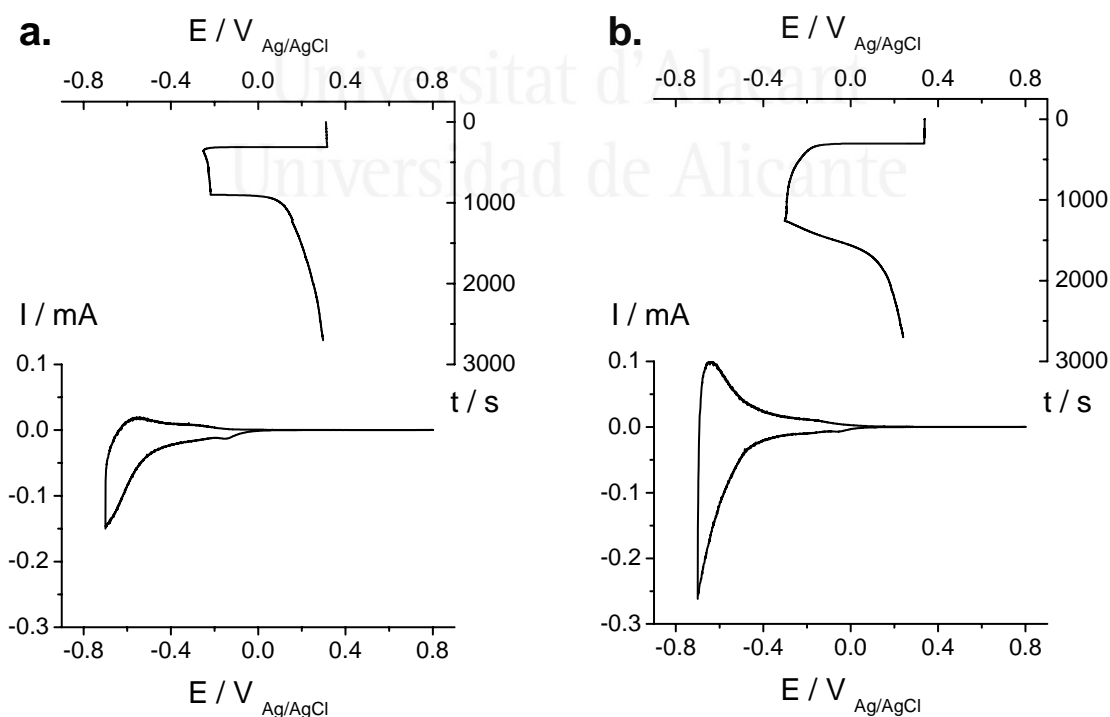


Figura 8.11 Voltagrama cíclico (10 mV/s) y transitorio de (foto)potencial para una película delgada nanocrystalina de anatasa en contacto con una disolución (a) NaClO_4 0.5 M y (b) NaClO_4 0.5 M, (NaF + HF) 0.01 M, purgada con N_2 . Todas las disoluciones fueron tamponadas ($\text{pH} 3.5$). Espesor del electrodo: 2 μm ; área del electrodo: 2.00 cm^2 ; intensidad de luz incidente: 0.36 W.

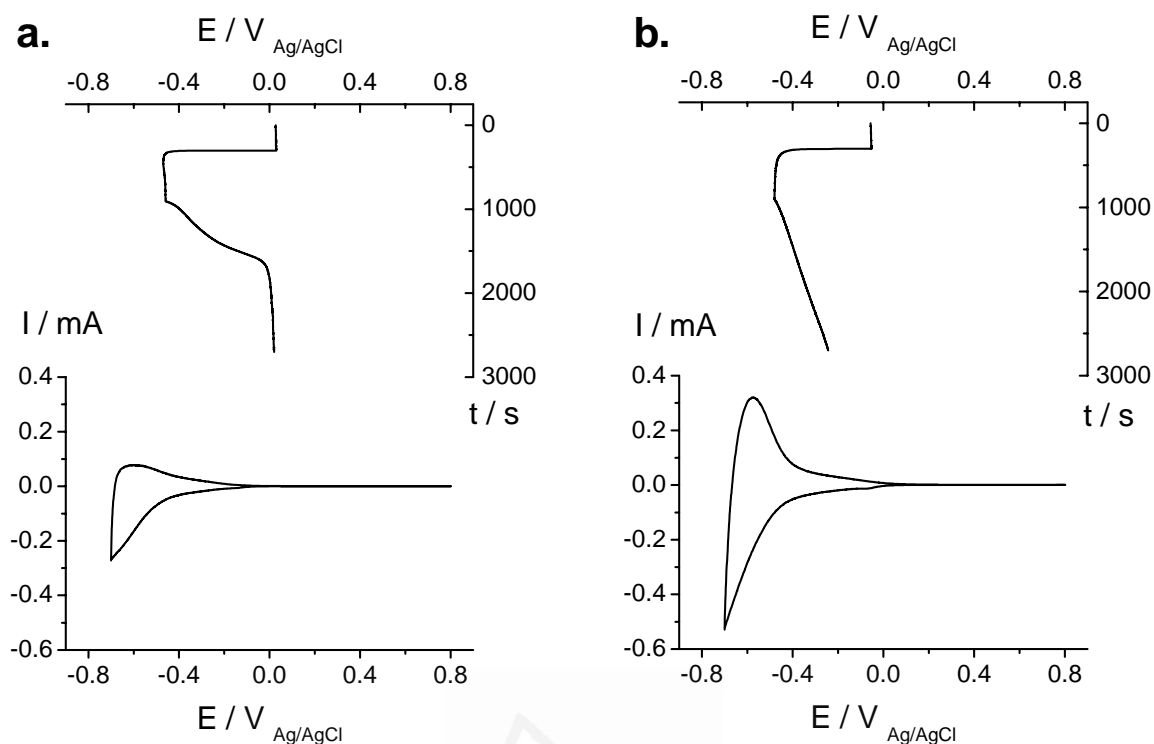


Figura 8.12 Voltograma cíclico (10 mV/s) y transitorio de (foto)potencial para una película delgada nanocrystalina de P25 en contacto con una disolución (a) NaClO_4 0.5 M y (b) NaClO_4 0.5 M, ($\text{NaF} + \text{HF}$) 0.01 M, purgada con N_2 . Todas las disoluciones fueron tamponadas (pH 3.5). Espesor del electrodo: 10 μm ; área del electrodo: 1.68 cm^2 ; intensidad de luz incidente: 0.27 W.

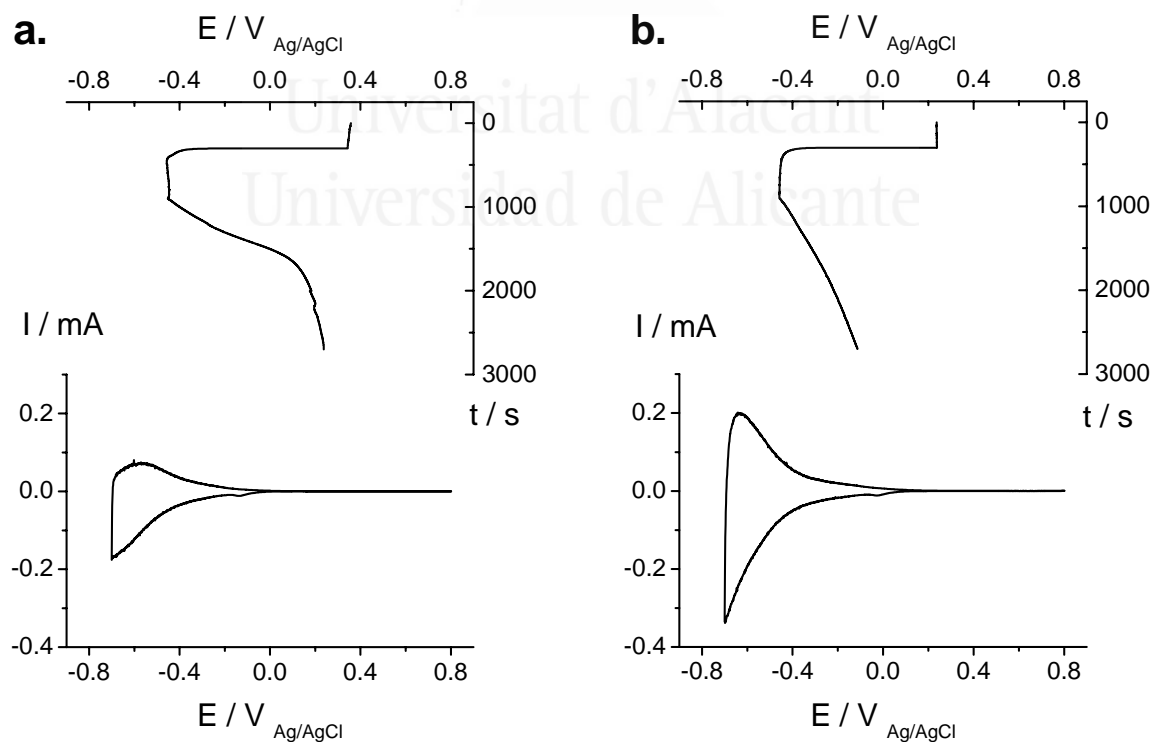


Figura 8.13 Voltograma cíclico (10 mV/s) y transitorio de (foto)potencial para una película delgada y nanocrystalina de PI-KEM en contacto con una disolución (a) NaClO_4 0.5 M y (b) NaClO_4 0.5 M, ($\text{NaF} + \text{HF}$) 0.01 M, purgada con N_2 . Todas las disoluciones fueron tamponadas (pH 3.5). Espesor del electrodo: 11 μm ; área del electrodo: 1.61 cm^2 ; intensidad de luz incidente: 0.26 W.

En la Figura 8.14, se muestran los valores correspondientes a las constantes de velocidad de primer orden. Como se puede observar, la introducción del fluoruro tiene dos efectos principales:

- i) La constante de recombinación de primer orden cae de 1 a 2 órdenes de magnitud.
- ii) Esta constante se vuelve prácticamente independiente de la concentración electrónica.

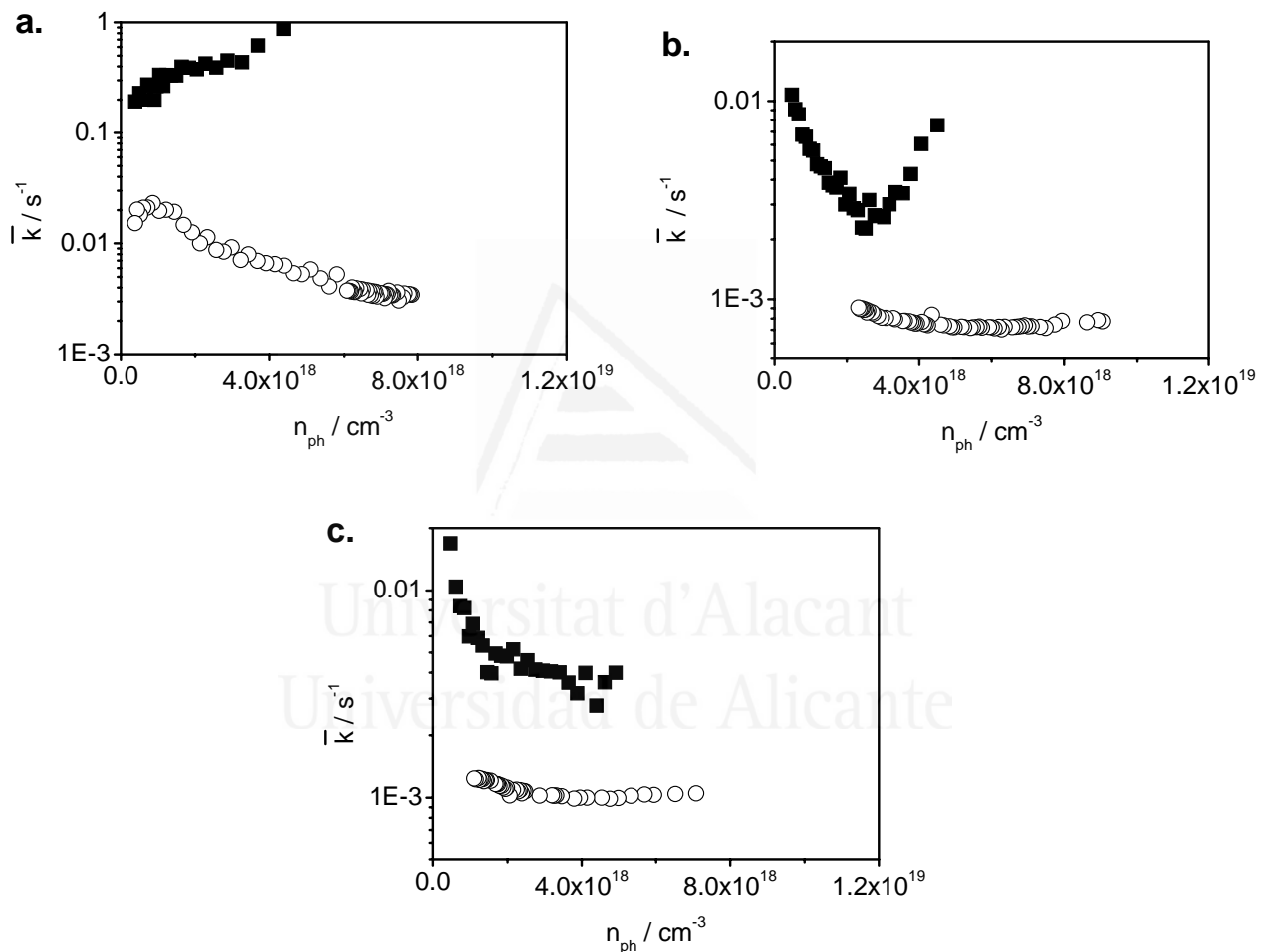


Figura 8.14 Constantes de velocidad promedio de pseudo-primer orden, calculadas de acuerdo con el algoritmo del Capítulo 6, para una película delgada nanocrystalina de (a) anatasa, (b) P25 y (c) PI-KEM, en contacto con una disolución de NaClO_4 0.5 M (cuadrados negros) o NaClO_4 0.5 M y $(\text{NaF} + \text{HF})$ 0.01 M (círculos blancos), purgada con N_2 . Todas las disoluciones fueron tamponadas (pH 3.5). Para otras condiciones experimentales, ver Figs. 8.11 a 8.13.

En la literatura, se pueden encontrar explicaciones para la disminución de la reactividad electrónica. De acuerdo con Choi y col.,²³ los electrones fotogenerados son menos reactivos debido a la efectividad de los sitios $\equiv\text{Ti-F}$ como trampas. La elevada electronegatividad del flúor conduciría a una retención de los electrones atrapados,

que se convertirían en menos lábiles. Calza y col.⁵¹ han sugerido que la probabilidad de recombinación de los electrones y huecos fotogenerados también disminuye con la fluoración.

Discutamos el hecho de que la constante cinética de recombinación no dependa significativamente de la concentración electrónica tras la fluoración. Como se ha comentado previamente, la reactividad de los electrones en trampas superficiales disminuye significativamente en presencia de fluoruro. Tal disminución debería conducir a un predominio de la recombinación de huecos atrapados con electrones libres sobre la recombinación entre portadores atrapados. Sería de esperar una reactividad más homogénea para los electrones libres que para los electrones atrapados en superficie, cuya localización es heterogénea, tanto estérica como energéticamente.

Analicemos los resultados de relajación en presencia de oxígeno. Como se puede observar directamente en los experimentos de fotopotencial (Fig. 8.15, en comparación con las Figs. 8.11-8.13), existe una aceleración significativa del proceso de relajación del potencial (excepto para anatasa). Esto es resultado del predominio del consumo de los electrones fotogenerados con el oxígeno, sobre su recombinación con huecos atrapados.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

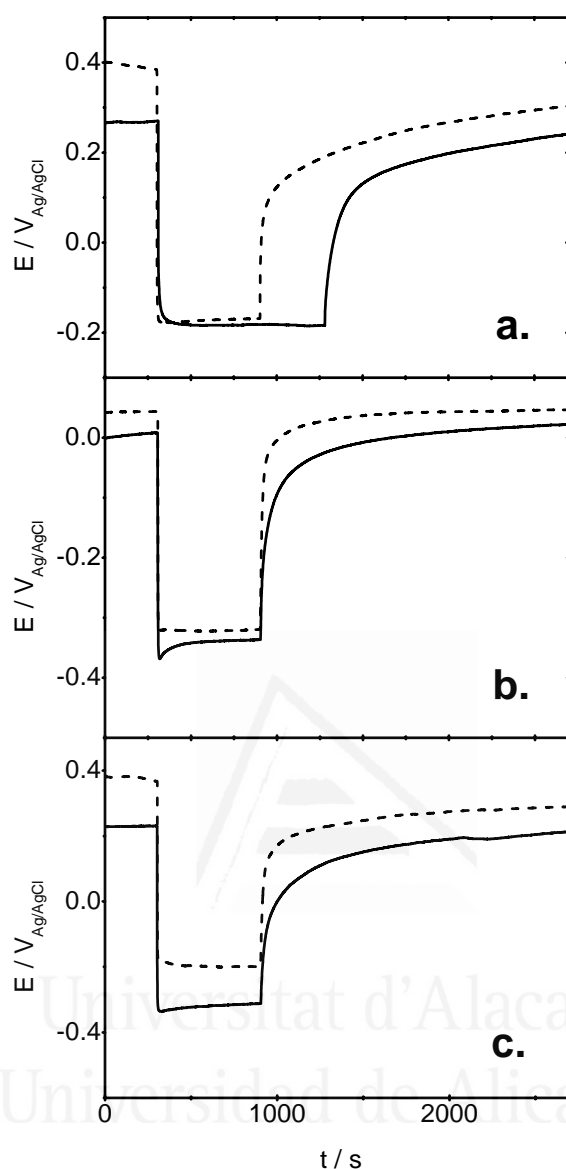


Figura 8.15 Transitorios de relajación del (foto)potencial para una disolución NaClO_4 0.5 M ($\text{pH} = 3.5$), en presencia (línea continua) y ausencia (línea punteada) de $(\text{NaF} + \text{HF})$ 0.01 M, purgada con O_2 , y usando un electrodo nanocristalino de (a) anatasa, (b) P25 y (c) PI-KEM.

La Figura 8.16 muestra las curvas de las constantes cinéticas de primer orden para el consumo de electrones. Se observa un aumento de más de un orden de magnitud en el valor de la constante de consumo electrónico tras la introducción de oxígeno, excepto para la anatasa, donde la constante no depende de forma importante de la energía potencial electrónica.

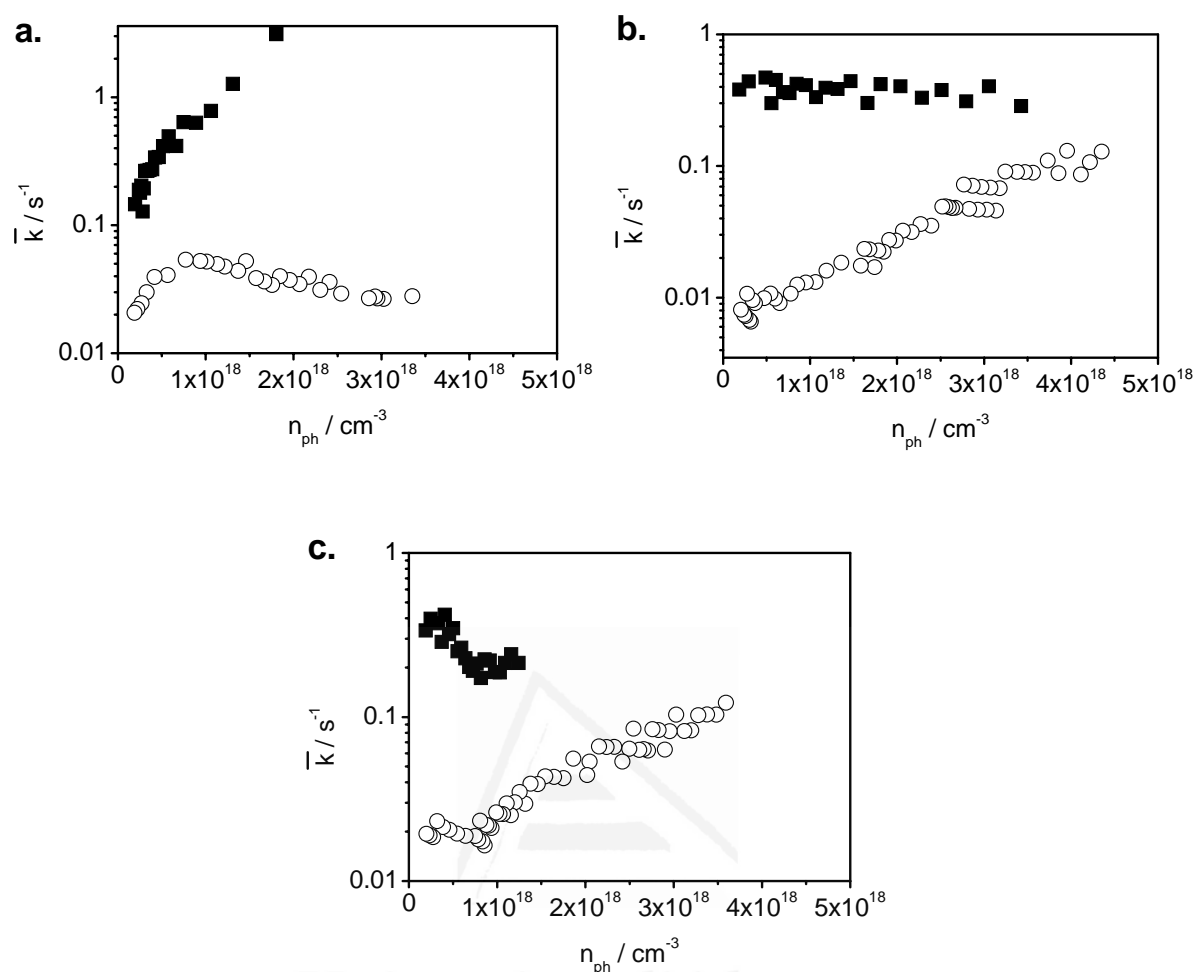


Figura 8.16 Constantes de velocidad promedio de pseudo primer orden, calculadas de acuerdo con el algoritmo del Capítulo 6, para una película delgada nanocrystalina de (a) anatasa, (b) P25 y (c) PI-KEM, en contacto con una disolución de NaClO_4 0.5 M (cuadrados negros) ó NaClO_4 0.5 M y $(\text{NaF} + \text{HF})$ 0.01 M (círculos blancos), purgada con O_2 . Todas las disoluciones fueron tamponadas (pH 3.5). Para otras condiciones experimentales, ver Figs. 8.11 a 8.13.

La adsorción de fluoruro induce importantes cambios en el comportamiento del sistema. Por una parte, hay una bajada significativa en la constante cinética de primer orden y, por otra parte, excepto para la anatasa, los valores de la constante se vuelven dependientes de la concentración de electrones (y, por tanto, de la energía electrónica): cuanto más alta sea la energía electrónica, mayor será el valor de la constante cinética. Esto es comprensible en base a la complejación del fluoruro con los sitios Ti(IV) . De hecho, se ha observado que la adsorción de diferentes especies como ácido fórmico, catecol y H_2O_2 está impedida por la fluoración.^{16,17} El mismo comportamiento es de esperar en el caso de O_2 , que no se adsorbe fuertemente. Una vez que el oxígeno es desplazado de la superficie su reducción implicará a moléculas de oxígeno disueltas, por una parte, y a electrones de la banda de conducción por

otra. Como se ha mencionado anteriormente, es de esperar que la adsorción de fluoruro disminuya significativamente la reactividad de los electrones atrapados en trampas superficiales. En tal caso, y teniendo en cuenta el potencial electródico del par O_2/HO_2^\bullet , el comportamiento observado se puede comprender en base a la expresión teórica de Gerischer para un proceso de transferencia electrónica isoenergética, de esfera externa.^{52,53}

$$k(E) = k(E)_{max} \exp \left[-\frac{(E(e_{ph}^-) - E_{O_2}^0)^2}{4kT\lambda} \right] \quad (8.3)$$

donde $E_{O_2}^0$ representa el valor del nivel de energía más probable para el oxidante (O_2 en nuestro caso), $E(e_{ph}^-)$ representa la energía potencial para los electrones de la banda de conducción del TiO_2 , y λ denota la energía de reorganización para el par redox O_2/HO_2^\bullet . Como se deduce de la ecuación 8.3, en el rango de energía alcanzable por los electrones fotogenerados, cuanto mayor es la energía potencial electrónica, mayor será la correspondiente densidad de estados vacíos del sistema redox y, en consecuencia, mayor el valor de la constante de transferencia de carga. Éste es el comportamiento observado para los electrodos de PI-KEM y P25. La Fig. 8.17 muestra los valores de las constantes microcanónicas de primer orden para estos casos. Para la muestra de PI-KEM (Fig. 8.17b), se pueden distinguir dos regiones: para los electrones en el inicio de la zona de acumulación, las constantes de transferencia de carga son relativamente pequeñas y virtualmente independientes del potencial electródico, mientras que para valores de potencial más negativos, la constante cinética aumenta siguiendo un crecimiento aproximadamente exponencial. En el caso de la película delgada de P25, encontramos un comportamiento más simple: se observa una constante microcanónica que crece exponencialmente conforme el potencial se hace más negativo. La constante experimental puede ser ajustada razonablemente mediante la ecuación 8.3, como se demuestra en las líneas continuas de la Figura 8.17. Los valores encontrados para $k(E)_{max}$ son 3.4 y 0.42 s^{-1} para P25 y PI-KEM, respectivamente, mientras que el valor empleado para $E_{O_2}^0$ en ambos casos se corresponde con un potencial de $-0.52 V_{Ag/AgCl}$ ($-0.32 V_{NHE}$). Este valor es razonable si lo comparamos con el potencial estándar tabulado para el par redox O_2/HO_2^\bullet ($-0.05 V_{NHE}$), teniendo en cuenta la posibilidad de adsorción y las incertidumbres en el valor del pH interfacial en la disolución dentro de la matriz del óxido poroso. Finalmente, el valor de la energía de reorganización usado en ambos casos fue de 0.72 eV.

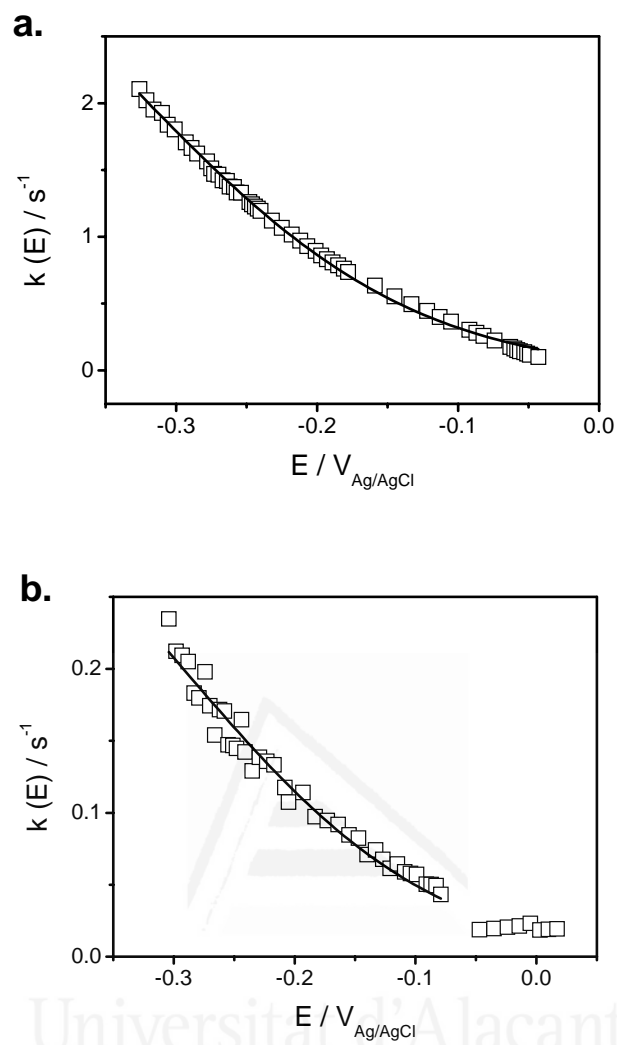


Figura 8.17 Constantes microcanónicas calculadas para películas delgadas nanocrystalinas de (a) P25 y (b) PI-KEM, en contacto con una disolución 0.5 M NaClO_4 , 0.01 M ($\text{NaF} + \text{HF}$), $\text{pH} = 3.5$, purgada con O_2 . Línea negra: ajuste al modelo de Gerischer (ec. 8.3).

8.2. Modificación mediante adsorción de aluminio (III).

Tal y como se explicó en la introducción (Capítulo 1, secciones 1.3.3.a. y 1.3.3.b.), es posible modificar la actividad fotocatalítica de los óxidos semiconductores mediante el uso de cationes metálicos. Normalmente, los métodos de modificación se dividen en dos grupos: dopado del semiconductor con el (semi)metal,⁵⁴ e introducción del catión metálico en el medio reactivo.

Con respecto al primer método, estudios iniciales han mostrado un efecto perjudicial del Al(III) en coloides de partículas con tamaño cuántico, con respecto a la degradación del tetraclorometano y el cloroformo.⁵⁴ Posteriormente Sengupta y col.⁵⁵ sugirieron que los iones Al(III) pueden dopar al TiO₂ a través de sus defectos (vacantes de oxígeno), ocupando sitios de red del Ti(IV). Este hecho puede tener un importante efecto sobre las características de quimisorción de la superficie del TiO₂, tales como un incremento en la formación de especies O₂^{•-}. Recientemente, Boschloo y col.⁵⁶ han mostrado que el dopado puede realizarse mediante inserción de cationes Al³⁺ en la red nanoporosa de un electrodo nanocristalino, al aplicar un potencial suficientemente negativo.

En el segundo caso, el ion metálico permanece en disolución, e interacciona con la superficie del semiconductor, adsorbiéndose sobre la misma. El uso de cationes de aluminio (III) parece ser un método razonable, reproducible y suave,⁵⁷ para modificar la actividad fotocatalítica del óxido de titanio. La adsorción de cationes Al(III) sobre óxido de titanio (óptima a pH 3.0⁵⁸) ha mostrado un incremento en la eficiencia de degradación de algunas moléculas orgánicas, como el ácido maleico,⁵⁷ el ácido salicílico⁵⁹ o el colorante rodamina B.⁶⁰ Franch y col.⁵⁷ han sugerido que la adsorción de Al(III) es responsable de un aumento sustancial en la concentración de electrones atrapados en el fotocatalizador, con lo que disminuye la recombinación y aumenta la reactividad de los radicales superóxido (O₂^{•-}). Igualmente, en el caso de reactivos fuertemente adsorbidos como el ácido salicílico,⁵⁹ los intermedios de reacción adsorbidos en superficie podrían reducir las velocidades de degradación al actuar como centros de recombinación con los electrones fotogenerados o envenenar el fotocatalizador. La adsorción de Al(III) disminuiría tal envenenamiento superficial y prevendría la generación de nuevas especies orgánicas por reacción con los electrones de la banda de conducción, con lo que se favorecería la transferencia electrónica al oxígeno.

En el caso de células solares, también se ha intentado la mejora de su eficiencia modificando la superficie del semiconductor con Al(III) y Al_2O_3 . Palomares y col.⁶¹ han estudiado la optimización de la dinámica interfacial de células solares sensibilizadas con colorante (DSSC) por medio del crecimiento de capas aislantes que podrían retardar significativamente la recombinación interfacial, actuando como barreras físicas. El efecto de diferentes capas de óxido metálico fue correlacionado con su carácter ácido o básico; para óxidos básicos (como Al_2O_3), se observó una mayor eficiencia en la célula solar. Alarcón y col.,⁶² usando una célula solar modificada con Al(III), demostraron que existe un aumento del IPCE en el caso de un dopado de 0.1% de Al_2O_3 .

En este apartado del capítulo, vamos a mostrar cómo influye la adsorción de aluminio (III) en la respuesta voltamétrica de los electrodos nanocristalinos de TiO_2 , basándonos en los trabajos de referencia del grupo de la Universidad Autónoma de Barcelona,^{57,59} en los que se mostró que la modificación superficial con Al(III) aumenta la velocidad de degradación del ácido maleico⁵⁷ y del ácido salicílico.⁵⁹ Estudiaremos cómo modifica su comportamiento en oscuridad y bajo iluminación, en presencia o ausencia de moléculas orgánicas modelo, como metanol, ácido fórmico y ácido salicílico. Complementaremos las medidas con un estudio fotocatalítico realizado con suspensiones de TiO_2 en presencia de ácido salicílico, en medio ácido y básico.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

8.2.1. Comportamiento voltamétrico en presencia de Al(III).

En la Fig. 8.18 aparece el efecto que tiene la adsorción de Al(III) sobre el voltagrama en oscuridad.

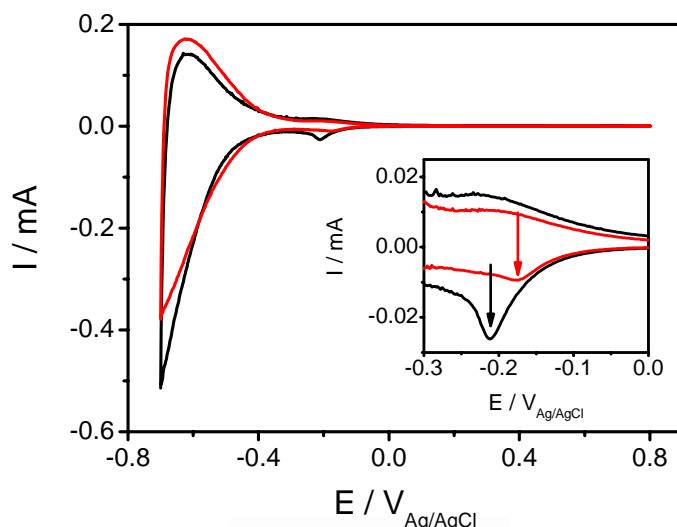


Figura 8.18 Voltagramas en oscuridad de un electrodo de P25 en contacto con una disolución NaClO_4 0.5 M, pH 3.0 y purgada con N_2 , en ausencia (rojo) y presencia (negro) de $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ 10 mM. Área expuesta: 1.80 cm^2 . Espesor del electrodo: $10 \text{ }\mu\text{m}$.

Tras la adición de Al(III), se observa que el pico asociado con los límites de grano, además de aumentar su intensidad, se desplaza hacia potenciales más negativos, en sentido contrario a la adsorción de fluoruro. La zona de acumulación de carga también sufre modificaciones que prueban la adsorción del catión. En la Fig. 8.19 aparecen los ajustes de la capacidad según el modelo expuesto en el Capítulo 4. Los valores estimados del parámetro α valen entorno a 0.38 para P25 y también para P25 con Al(III).

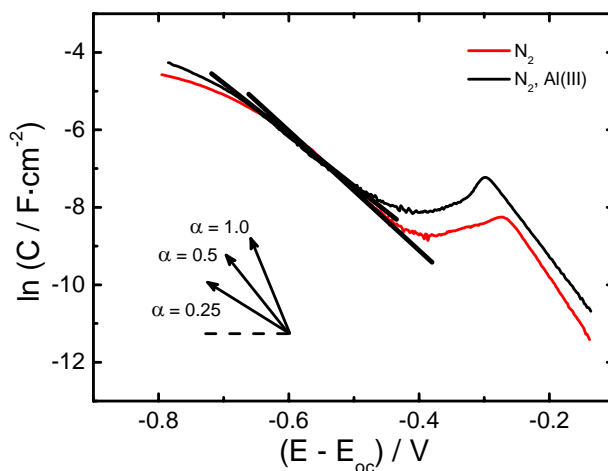


Figura 8.19 Estimación del valor del parámetro α para diferentes un electrodos de P25 en presencia (negro) y ausencia (rojo) de Al(III) 10 mM, a partir de las curvas $\ln C$ frente $(E - E_{oc})$. Las pendientes de las curvas se estiman a partir de la guía visual, de tal modo que para $\alpha = 1$, la pendiente vale 38.9 V^{-1} (25°C).

En la Fig. 8.20 se muestran los perfiles voltamétricos (rama catódica) en oscuridad en presencia de oxígeno, con o sin Al(III).

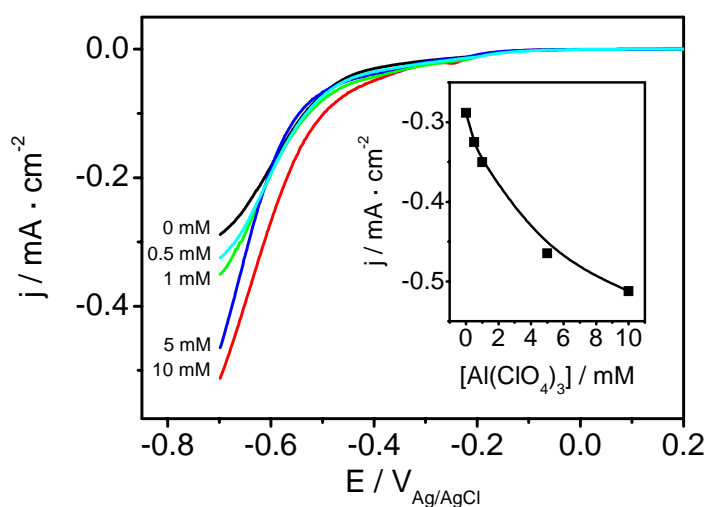


Figura 8.20 Ramas catódicas de los voltagramas para la reducción de oxígeno en oscuridad de un electrodo de P25 en NaClO₄ 0.5 M, pH 3.0, y en presencia de Al(ClO₄)₃ 0 mM (negro), 0.5 mM (azul claro), 1 mM (verde), 5 mM (azul oscuro) y 10 mM (rojo). Velocidad de barrido: 20 mV/s. Inset: variación de la corriente a -0.7 V frente Ag/AgCl con la concentración de Al(III) en disolución.

A medida que aumenta la concentración del Al(III) aumenta (en sentido negativo) la corriente catódica, lo que indica que existe una aparente mejora en la reducción del oxígeno en presencia de Al(III), que podría explicar una mejora de la actividad fotocatalítica del óxido.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Finalmente, vamos a estudiar el comportamiento bajo iluminación. En la Fig. 8.21 aparecen los voltagramas para la fotooxidación del agua en presencia y ausencia de Al(III).

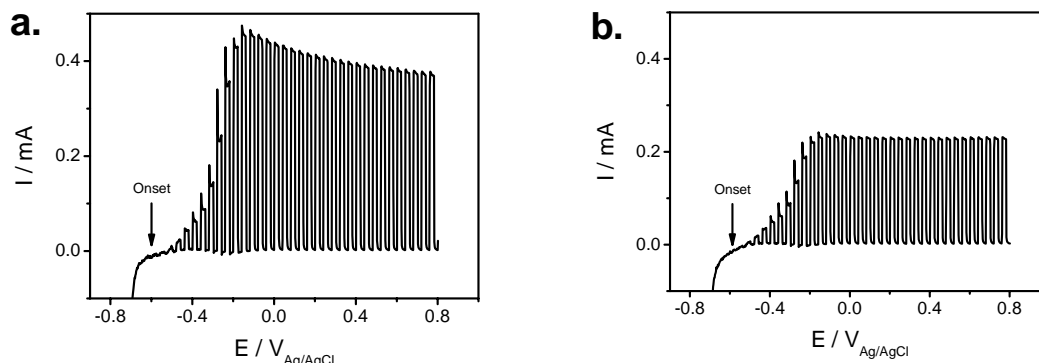


Figura 8.21 Voltagramas obtenidos usando un electrodo de TiO_2 (P25) (a) en ausencia, y (b) en presencia de $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ 0.01 M, empleando NaClO_4 0.5 M como electrolito soporte. La disolución fue purgada con N_2 . El pH fue tamponado a 3.0. Espesor del electrodo, 10 μm ; área expuesta del electrodo, (1.67 ± 0.26) cm^2 ; iluminación EE (electrolito-electrodo); fuente de luz, lámpara de arco de Xe de 150 W; potencia de luz incidente, (0.56 ± 0.01) W; velocidad de barrido, 20 mVs^{-1} .

Tal y como se muestra, la adición de Al(III) produce una importante reducción en la fotocorriente (del orden del 50%). Por otra parte, el onset de fotocorriente (potencial de inicio) no sufre ninguna variación. En la Fig. 8.22 aparecen los voltagramas en presencia del ácido fórmico, especie que se adsorbe específicamente sobre el óxido de titanio y actúa como un capturador eficaz de huecos.

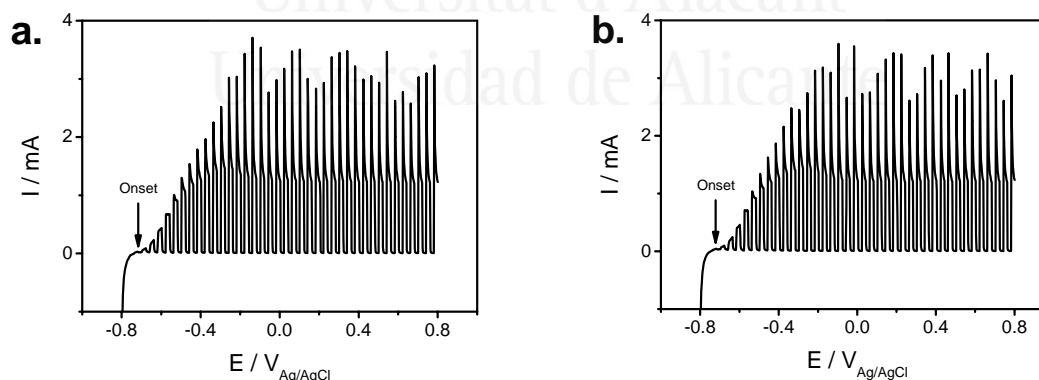


Figura 8.22 Voltagramas obtenidos usando un electrodo de TiO_2 (P25) (a) en ausencia, y (b) en presencia de $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ 0.01 M, empleando NaClO_4 0.5 M como electrolito soporte y en presencia de HCOOH 0.01 M. La disolución fue purgada con N_2 . El pH fue tamponado a 3.0. Espesor del electrodo, 10 μm ; área expuesta del electrodo, (1.67 ± 0.26) cm^2 ; iluminación EE (electrolito-electrodo); fuente de luz, lámpara de arco de Xe de 150 W; potencia de luz incidente, (0.56 ± 0.01) W; velocidad de barrido, 20 mVs^{-1} .

Como podemos observar, la adición de Al(III) no induce ningún cambio significativo en los voltagramas, ni en la intensidad ni en la posición del *onset* de fotocorriente; este potencial se muestra desplazado hacia valores más negativos respecto al agua. En la Fig. 8.23 se muestran los voltagramas en presencia de metanol, especie orgánica que

no se adsorbe específicamente sobre el óxido de titanio pero captura huecos de forma igualmente eficaz.

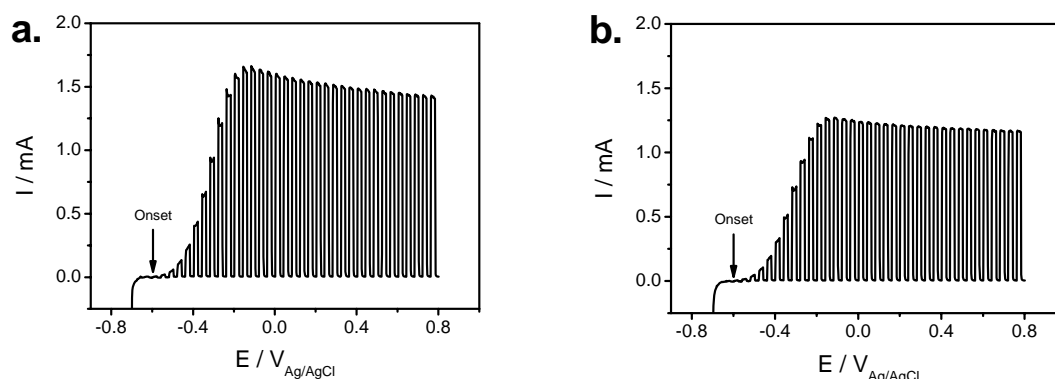


Figura 8.23 Voltagramas obtenidos usando un electrodo de TiO_2 (P25) (a) en ausencia, y (b) en presencia de $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ 0.01 M, empleando NaClO_4 0.5 M como electrolito soporte y en presencia de CH_3OH 0.01 M. La disolución fue purgada con N_2 . El pH fue tamponado a 3.0. Espesor del electrodo, 10 μm ; área expuesta del electrodo, (1.67 ± 0.26) cm^2 ; iluminación EE (electrolito-electrodo); fuente de luz, lámpara de arco de Xe de 150 W; potencia de luz incidente, (0.56 ± 0.01) W; velocidad de barrido, 20 mVs^{-1} .

Observamos un efecto similar al observado en la fotooxidación del agua: tras la adición de $\text{Al}(\text{III})$ se produce un descenso en la fotocorriente, aunque menor que en el caso del agua (entorno a un 20-25%). Tampoco se observa un desplazamiento significativo en el valor del inicio de la fotocorriente, que permanece entorno a un valor similar al del agua. Para la fotooxidación del agua (Fig. 8.21), la adición de $\text{Al}(\text{III})$ produce un descenso en la fotocorriente por la recombinación de los electrones con el oxígeno fotogenerado (producto de la oxidación), dado que la reducción del oxígeno se ve mejorada en presencia del aluminio (III) (Fig. 8.20); en presencia de metanol (Fig. 8.23), los productos de oxidación (HCHO , HCOOH , CO_2), se forman en mayor proporción que el oxígeno de la reacción paralela de fotooxidación del agua, con lo que la reducción en la fotocorriente es menor que en el caso anterior. Todos los resultados mostrados indican que el aluminio afecta a los procesos de fotooxidación que transcurren de forma indirecta (orgánico no adsorbido), a través de radicales $=\text{O}_s^{+\bullet}$,⁶³ mientras que los procesos que transcurren de forma directa (orgánico adsorbido específicamente) no se ven significativamente afectados por el aluminio. Desde el punto de vista de la adsorción, al añadir aluminio(III) (ácido de Lewis), éste debe adsorberse sobre los oxígenos superficiales del óxido de titanio (bases de Lewis), bloqueando su transformación en radicales $=\text{O}_s^{+\bullet}$ cuando se ilumina al óxido; sin embargo, como las especies orgánicas (bases) con las que hemos trabajado se adsorben sobre los sitios $\text{Ti}(\text{IV})$ (ácidos), la coadsorción de $\text{Al}(\text{III})$ no afecta a su adsorción, al ser no competitiva.

Finalmente, estudiamos el efecto que tiene la adsorción de Al(III) sobre la fotooxidación del ácido salicílico, a medida que aumentamos su concentración. En la Fig. 8.24 se resumen los valores estacionarios de fotocorriente frente a la concentración del ácido salicílico, en presencia y ausencia de Al(III):

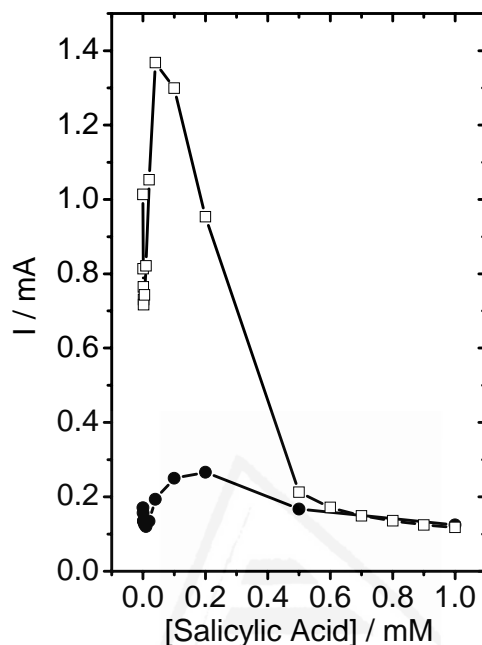


Figura 8.24 Curva fotocorriente (estacionaria) frente concentración de ácido salicílico, obtenida con un electrodo de PI-KEM, con (●) y sin (□) $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ 0.01 M (NaClO_4 0.5 M, $\text{pH} = 3.0$). La fotocorriente fue medida a $+600 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ y después de 1 min de iluminación. Potencia incidente de luz: $(0.51 \pm 0.04) \text{ W}$. Área expuesta del electrodo: $(1.9 \pm 0.1) \text{ cm}^2$.

Tal y como se observa, la fotocorriente sigue una tendencia similar a la del fenol y catecol en ausencia (Capítulo 5) y presencia de fluoruro (ver secciones anteriores). La posición de los mínimos y máximos difieren; en general, son mayores en presencia de Al(III): sin Al(III) aparecen a $2.5 \mu\text{M}$ (mínimo) y $40 \mu\text{M}$ (máximo), y con Al(III) a $20 \mu\text{M}$ (mínimo) y $200 \mu\text{M}$ (máximo). Es destacable que no aparecen diferencias significativas a concentraciones de salicílico mayores de $500 \mu\text{M}$.

8.2.2. Estudio fotocatalítico de la oxidación de ácido salicílico.

Siguiendo un procedimiento similar al descrito por Ayllón y col.,⁵⁹ se preparó un fotocatalizador de P25 con Al(III) adsorbido en superficie. El polvo nanoscópico de P25 se puso en contacto con una disolución de $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ 2.0×10^{-4} M, en una proporción de 0.600 g de catalizador y 0.200 L de la disolución. Se permitió que el sistema se equilibrara durante 1 h; a continuación, el polvo fue filtrado y secado a 85°C . Con este método, se prepararon entre 1.5 y 2.0 g del catalizador. El catalizador se empleó para la degradación del ácido salicílico en medio ácido (pH 3.0) y básico (pH 10.0), empleando un reactor iluminado y midiendo la cantidad de ácido salicílico mediante HPLC (ver Capítulo 3, secciones 3.1.4.b y 3.2).

En la Fig. 8.25a,b aparece resumido el comportamiento fotocatalítico empleando el catalizador preparado por pre-adsorción de Al(III), mientras que en las Fig. 8.25c,d se muestra el comportamiento del catalizador en presencia de una disolución de Al(III).

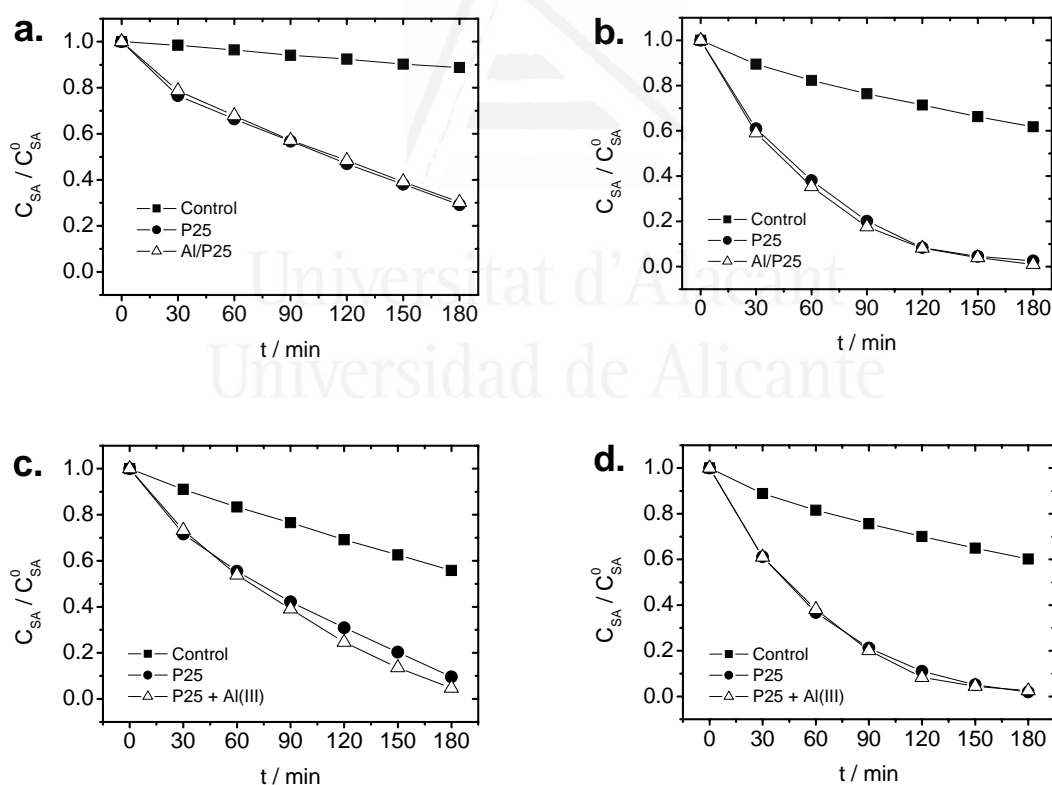


Figura 8.25 Degradación fotocatalítica de ácido salicílico 5×10^{-4} M, empleando un catalizador de P25 ó Al/P25, siendo el pH inicial de (a) 3.0 ó (b) 10.0. La degradación fue también realizada empleando un catalizador de P25 en presencia o ausencia de $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ 2×10^{-4} M a un pH inicial de (c) 3.0 ó (d) 10.0. Las medidas fueron realizadas en una célula de 30 mL, con una concentración de catalizador de 0.5 g/L. Todas las medidas se hicieron por duplicado y fueron acompañadas de un experimento de control (fotólisis homogénea) en ausencia de catalizador, y en presencia de Al(III) en los casos c) y d).

Como puede observarse, en cualquier caso no hay diferencias significativas en el comportamiento del fotocatalizador en presencia y en ausencia de Al(III). Sin embargo, existe cierta mejora en la degradación del ácido salicílico a pH 3.0 y en presencia de Al(III) en disolución (Fig. 8.24c); esta mejora es similar a la observada por Ayllón y col.⁵⁹ pero en menor magnitud. En conexión con los resultados electroquímicos (Fig. 8.23), la presencia de Al(III) puede inducir una menor acumulación del producto de condensación del ácido salicílico, lo que impide un envenenamiento del catalizador y una mayor actividad del mismo.

La fotólisis (en ausencia del semiconductor) y fotocatalisis (en presencia del semiconductor) es en general mayor a pH 10, alcanzando rendimientos del 40% después de 3 h de iluminación en el caso de fotólisis a pH 10. También, a pH 10.0 parece que la degradación proceda con una velocidad inicial mayor que a pH 3.0. En presencia de Al(III) en disolución, la fotocatalisis a ambos valores de pH ocurre con rendimientos finales similares (degradación casi total a las 3 h de iluminación). Por otra parte, el experimento de control tiene una mayor degradación en presencia de Al(III) (Figs. 8.25c, d); esto puede explicarse a través de la formación de un complejo entre las moléculas de ácido salicílico o salicilato con Al(III) en disolución, cuya constante de formación es bastante elevada^{64,65} y es capaz de absorber luz.

Una posible explicación para todos estos efectos se basa en la fuerte adsorción del ácido salicílico en la superficie. Si esta adsorción ocurre en los sitios Ti(IV),⁶⁶ la hipotética adsorción de Al(III) en los sitios de oxígeno no afectará significativamente a la adsorción del ácido salicílico, ya que ambas ocurren en sitios diferentes. Por tanto, si asumimos que la fotooxidación del ácido salicílico transcurre a través de un mecanismo de transferencia directa de hueco, la presencia de Al(III) no debería afectar significativamente a su degradación. Sin embargo, la gran disminución de la fotocorriente que se observa en la Fig. 8.24 indica que el recubrimiento de ácido salicílico disminuye de manera apreciable tras la introducción de Al(III), al menos para concentraciones bajas. Además, la disminución en la velocidad de transferencia de hueco debe ser compensada por un aumento en la velocidad de reducción del oxígeno. Por otro lado, los productos de oxidación condensan, formando un polímero que se deposita sobre la superficie del catalizador; el Al(III) influye en su acumulación sobre la superficie del catalizador, impidiendo, hasta cierto punto, que se bloqueen los sitios activos para la fotooxidación del salicílico.

8.3. Conclusiones.

Con respecto a la fluoración superficial de películas finas de TiO₂ nanoporoso, se ha demostrado que es un método prometedor para modificar tanto su comportamiento en oscuridad como bajo iluminación. Por medio del intercambio de ligandos (grupos OH en superficie y aniones fluoruro), se consigue una fluoración superficial casi completa a pH = 3.5. Las medidas de XPS confirmaron que el fluoruro se había incorporado a nivel superficial, mientras que el experimento de OCP frente al tiempo mostró una disminución en el valor de potencial a circuito abierto en oscuridad debido a la descarga superficial.

Bajo iluminación, para la muestra de PI-KEM fluorada, se observó un efecto positivo (aumento de la fotocorriente) para la fotooxidación del agua y del metanol, mientras que se detectó una reducción de la fotocorriente para la fotooxidación del ácido fórmico. Estos efectos pueden ser racionalizados en base al mecanismo Directo-Indirecto, debido al desplazamiento de los bordes de las bandas por la fluoración, lo que favorece un mejor solapamiento entre los estados ocupados y vacíos involucrados en el proceso de transferencia electrónica (mecanismo indirecto, agua y metanol). En el caso del ácido fórmico, el fluoruro es capaz de desplazar las moléculas orgánicas de la superficie, reduciendo su velocidad de fotooxidación (mecanismo directo). Este desplazamiento fue confirmado con medidas ATR-IR. La fotooxidación del catecol y la del fenol también fueron estudiadas en presencia del fluoruro, observándose un aumento en la fotocorriente en su presencia. En este caso, cuando se oxidan, ambos compuestos orgánicos generan venenos superficiales (que se acumulan y bloquean los sitios activos en superficie), así como intermedios que actúan como centros de recombinación. De forma similar al caso del ácido fórmico, el fluoruro desplaza de la superficie al catecol y a los productos de oxidación del catecol y del fenol, previniendo su envenenamiento y aumentando la fotocorriente. Este desplazamiento fue confirmado, de nuevo, mediante medidas de ATR-IR.

Las medidas de relajación del (foto)potencial en presencia de fluoruro demuestran que tanto la recombinación como la transferencia de carga a disolución se retrasan, especialmente la recombinación. Tanto para las muestras de PI-KEM como para las de P25, la constante cinética para la transferencia de carga a disolución depende del potencial de acuerdo con el modelo de Gerischer (ec. (8.3)).

Con respecto a las medidas con aluminio (III), se ha mostrado mediante voltametría en presencia de oxígeno un progresivo aumento en la corriente catódica (velocidad de reducción del oxígeno) al aumentar la cantidad de Al(III) en el medio. Bajo iluminación y en presencia de Al(III) 10 mM, se produce una reducción en la fotocorriente de oxidación del agua y del metanol, permaneciendo inalterada la del ácido fórmico; igualmente, la oxidación del ácido salicílico se ve inalterada a concentraciones elevadas (superiores a 0.5 mM) y sigue un comportamiento similar al descrito para fenol y catecol. La oxidación del salicílico también fue estudiada mediante medidas de fotocatalisis heterogénea con suspensiones, concluyendo que su oxidación, tanto en presencia como en ausencia del catión Al(III), es más rápida y eficaz en medio básico. En medio ácido (pH 3.0), la adición de Al(III) al medio produjo una ligera mejora en la actividad fotocatalítica del óxido. Estos resultados apuntan a que el Al(III) se adsorbe sobre los sitios de oxígeno (bases de Lewis) de la superficie del óxido de titanio, afectando a los procesos de fotooxidación por transferencia indirecta de hueco, pero no significativamente a los procesos de transferencia directa, sobre todo a elevadas concentraciones.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

8.4. Referencias.

- 1 P. Calza, E. Pelizzetti, *Pure Appl. Chem.*, **2001**, 73, 1839.
- 2 M. Lewandowski, D. F. Ollis, *J. Catal.*, **2003**, 217, 38.
- 3 M. Abdullah, G. K.-C. Low, R. W. Matthews, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 6820.
- 4 C. Kormann, D. W. Bahnemann, M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.*, **1991**, 25, 494.
- 5 C. M. Wang, T. E. Mallouk, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 423.
- 6 C. M. Wang, T. E. Mallouk, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 4276.
- 7 C. M. Wang, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 2016.
- 8 A. Hattori, M. Yamamoto, H. Tada, S. Ito, *Chem. Lett.*, **1998**, 707.
- 9 A. Hattori, K. Shimoda, H. Tada, S. Ito, *Langmuir*, **1999**, 15, 5422.
- 10 C. J. Yu, J. Yu, W. Ho, Z. Jiang, L. Zhang, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 3808.
- 11 J. Tang, H. Quan, J. Ye, *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 116.
- 12 X. F. Cheng, W. H. Leng, D. P. Liu, Y. M. Xu, J. Q. Zhang, C. N. Cao, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 8725.
- 13 Q. Wang, C. Chen, D. Zhao, W. Ma, J. Zhao, *Langmuir*, **2008**, 24, 7338.
- 14 J. Ryu, W. Choi, *Environ. Sci. Technol.*, **2004**, 38, 2928.
- 15 N. Watanabe, S. Horikoshi, H. Dhaka, N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2005**, 174, 229.
- 16 V. Maurino, C. Minero, G. Mariella, E. Pelizzetti, *Chem. Commun.*, **2005**, 2627.
- 17 C. Minero, G. Mariella, V. Maurino, E. Pelizzetti, *Langmuir*, **2000**, 16, 2632.
- 18 C. Minero, G. Mariella, V. Maurino, D. Vione, E. Pelizzetti, *Langmuir*, **2000**, 16, 8964.
- 19 D. Vione, C. Minero, V. Maurino, M. E. Carlotti, T. Picatotto, E. Pelizzetti, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2005**, 58, 79.
- 20 M. Mrowetz, E. Selli, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, 7, 1100.
- 21 M. Mrowetz, E. Selli, *New J. Chem.*, **2006**, 30, 108.
- 22 M. S. Vohra, S. Kim, W. Choi, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2003**, 160, 55.
- 23 H. Park, W. Choi, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 4086.
- 24 H. Park, W. Choi, *Catal. Today*, **2005**, 101, 291.
- 25 K. Lv, Y. Xu, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 6204.
- 26 K. Chiang, R. Amal, T. Tran, *J. Mol. Catal.*, **2003**, 193, 285.
- 27 J. Lee, W. Choi, J. Yoon, *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, 39, 6800.
- 28 Y. Xu, K. Lv, Z. Xiong, W. Leng, W. Du, D. Liu, X. Xue, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 19024.
- 29 J. Yu, W. Wang, B. Cheng, B.-L. Su, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 6743.
- 30 Y. Chen, F. Chen, J. Zhang, *App. Surf. Sci.*, **2009**, 255, 6290.
- 31 C. Yu, J. C. Yu, M. Chan, *J. Solid State Chem.*, **2009**, 182, 1061.
- 32 S. Y. Yang, Y. Y. Chen, J. G. Zheng, Y. J. Cui, *J. Environ. Sci.*, **2007**, 19, 86.
- 33 T. Lana-Villarreal, R. Gómez, M. Neumann-Spallart, N. Alonso-Vante, P. Salvador, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 15172.
- 34 I. Mora-Seró, T. L. Villarreal, J. Bisquert, A. Pitarch, R. Gómez, P. Salvador, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 3371.
- 35 T. Berger, T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, R. Gómez, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 15920.
- 36 D. Monllor-Satoca, R. Gómez, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 139.
- 37 N. Wang, Z. Chen, L. Zhu, X. Jiang, B. Lv, H. Tang, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2007**, 191, 193-200.
- 38 J. Kim, J. Lee, W. Choi, *Chem. Commun.*, **2008**, 756.
- 39 T. Lana-Villarreal, A. Rodes, J. M. Pérez, R. Gómez, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 12601.
- 40 T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, A. Rodes, R. Gómez, *Catal. Today*, **2007**, 129, 86.
- 41 D. Monllor-Satoca, R. Gómez, M. González-Hidalgo, P. Salvador, *Catal. Today*, **2007**, 129, 247.
- 42 X. Dong, J. Tao, Y. Li, H. Zhu, *App. Surf. Sci.*, **2009**, 255, 7183.
- 43 J. Sánchez, J. Augustynski, *J. Electroanal. Chem.*, **1979**, 103, 423.
- 44 J. A. R. Z. Van Veen, *Phys. Chem.*, **1989**, 162, 215.
- 45 L. Wicikowski, B. Kusz, L. Murawski, K. Szaniawska, B. Susla, *Vacuum*, **1999**, 54, 221.
- 46 F. P. Rotzinger, J. Kesselman-Truttmann, S. J. Hug, V. Shklover, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 5004.
- 47 T. Berger, J. M. Delgado, T. Lana-Villarreal, A. Rodes, R. Gómez, *Langmuir*, **2008**, 24, 14035.

- ⁴⁸ A. M. Peiró, J. A. Ayllón, J. Peral, X. Domènech, *App. Catal. B: Environ.*, **2001**, 30, 359.
- ⁴⁹ D. Monllor-Satoca, R. Gómez, *Electrochim. Acta*, **2010**, 55, 4661.
- ⁵⁰ P. Araujo, C. Mendive, L. García Rodenas, P. Morando, A. E. Regazzoni, M. A. Blesa, D. Bahnemann, *Colloids. Surf. A*, **2005**, 265, 73.
- ⁵¹ P. Calza, E. Pelizzetti, K. Mogyorósi, R. Kun, I. Dékány, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2007**, 72, 314.
- ⁵² A. J. Nozik, R. Memming, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 13061.
- ⁵³ R. Memming, *Semiconductor Electrochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2001**.
- ⁵⁴ W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 13669.
- ⁵⁵ G. Sengupta, R. N. Chatterjee, G. C. Maity, B. J. Ansari, C. V. V. Satyanarayna, *J. Colloid Interface Sci.*, **1995**, 170, 215.
- ⁵⁶ H. Alarcón, M. Hedlund, E. M. J. Johansson, H. Rensmo, A. Hagfeldt, G. Boschloo, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 13267.
- ⁵⁷ M. I. Franch, J. Peral, X. Domènech, R. F. Howe, J. A. Ayllón, *App. Catal. B*, **2005**, 55, 105.
- ⁵⁸ G. R. Wiese, T. W. Healy, *J. Colloid Interface Sci.*, **1975**, 51, 434.
- ⁵⁹ M. I. Franch, J. Peral, X. Domènech, J. A. Ayllón, *Chem. Commun.*, **2005**, 1851.
- ⁶⁰ D. Zhao, C. Chen, Y. Wang, W. Ma, J. Zhao, T. Rajh, L. Zang, *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, 42, 308.
- ⁶¹ E. Palomares, J. N. Clifford, S. A. Haque, T. Lutz, J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 475.
- ⁶² H. Alarcón, G. Boschloo, P. Mendoza, J. L. Solis, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 18483.
- ⁶³ A. Imanishi, T. Okamura, N. Ohashi, R. Nakamura, Y. Nakato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 11569.
- ⁶⁴ F. Thomas, A. Maslon, J. Y. Bottero, J. Rouiller, F. Montigny, F. Geneviev, *Environ. Sci. Technol.*, **1993**, 27, 2511.
- ⁶⁵ C. C. Trout, J. D. Kubicki, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, 108, 11580.
- ⁶⁶ T. Lana-Villarreal, J. M. Pérez, R. Gómez, *C.R. Chimie*, **2006**, 9, 806.



Universitat d'Alacant

Universidad de Alicante

Capítulo 9

Modificación de la Actividad Foelectrocatalítica mediante Dopado Electroquímico

Capítulo 9. Modificación de la Actividad Fotoelectrocatalítica mediante Dopado Electroquímico

9.1. Introducción.

9.2. Resultados experimentales.

9.2.1. Dopado electroquímico en medio ácido.

9.2.2. Dopado electroquímico en medio básico.

9.2.3. Dopado electroquímico en presencia de otros cationes.

9.2.4. Dopado electroquímico en presencia de materia orgánica.

9.2.5. Estudio del proceso de dopado mediante espectroscopía Raman con control de potencial.

9.3. Discusión.

9.4. Conclusiones.

9.5. Referencias.

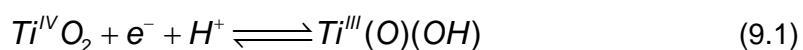


9.1. Introducción.¹

Debido al hecho de que las disoluciones electrolíticas pueden permear la matriz sólida que constituye los electrodos nanoporosos, no existen campos eléctricos macroscópicos significativos en la película semiconductor.^{2,3} El transporte electrónico, por tanto, ocurre por difusión en vez de por migración y como consecuencia, la recombinación de los portadores de carga depende, de forma crítica, de la naturaleza de la película, así como de la velocidad de las reacciones interfaciales. En este caso, los procesos de recombinación no pueden ser suprimidos por un potencial externo. Sin embargo, conseguir un descenso en la velocidad de recombinación de los portadores de carga es un objetivo importante para mejorar el comportamiento de los electrodos nanocristalinos. A este respecto, cabe mencionar que también la modificación superficial de los electrodos mediante adsorción de especies en superficie persigue este objetivo (ver Capítulo 8).

El dopado reductivo se ha mostrado como un método para mejorar la respuesta fotoelectroquímica de electrodos de TiO₂ policristalinos^{4,5} y monocristalinos.⁶⁻⁸ En ambos casos, un pretratamiento catódico condujo a un incremento en la fotocorriente para la reacción de fotooxidación del agua, que fue atribuido a un aumento en la conductividad del electrodo.

Por otra parte, la acumulación electrónica en electrodos nanocristalinos está íntimamente relacionada con la compensación de carga por contraiones.^{9,10} Lyon y Hupp⁹ mostraron mediante medidas espectroscópicas, electroquímicas y microgravimétricas que la acumulación electrónica en electrodos nanocristalinos de TiO₂ en contacto con electrolitos acuosos, viene cuantitativamente acompañada por un proceso de compensación de carga por adsorción o intercalación de protones:



Además, un incremento de la hidrofiliidad de electrodos de TiO₂ amorfos y policristalinos fue observada después de polarización catódica y atribuida a un aumento en la densidad de grupos hidroxilo superficiales.¹¹ Los electrones acumulados fueron detectados espectroscópicamente debido a su absorción óptica en el visible-infrarrojo cercano, y debido a sus propiedades paramagnéticas, detectadas mediante resonancia paramagnética electrónica (EPR).¹² Recientemente, Grimes y

col.¹³ han estudiado el dopado electroquímico inducido sobre nanotubos de óxido de titanio, concluyendo que la intercalación en medio ácido es esencial para compensar la acumulación de carga cuando se dopa la muestra.

En este capítulo mostramos el dopado por reducción electroquímica de electrodos nanoporosos de TiO₂. Se ha comprobado que el dopado electroquímico funciona tanto en medio ácido como en medio básico, así como en presencia de otros cationes que se insertan, como Li⁺. Por otra parte, se ha comprobado una mejora en la reacción de fotooxidación del agua y del metanol. En conclusión, se ha encontrado que por medio del dopado reductivo, el comportamiento (foto)electroquímico de los electrodos nanoporosos puede ser cambiado de forma sistemática.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

9.2. Resultados experimentales.

9.2.1. Dopado electroquímico en medio ácido.

La Fig. 9.1 muestra los voltagramas cíclicos para muestras de PI-KEM (Fig. 9.1a), P25 (Fig. 9.1b), Sachtleben (Fig. 9.1c) y anatasa de Alfa Aesar (Fig. 9.1d), en medio HClO_4 0.1 M, en oscuridad antes y después del dopado electroquímico por transferencia de carga.

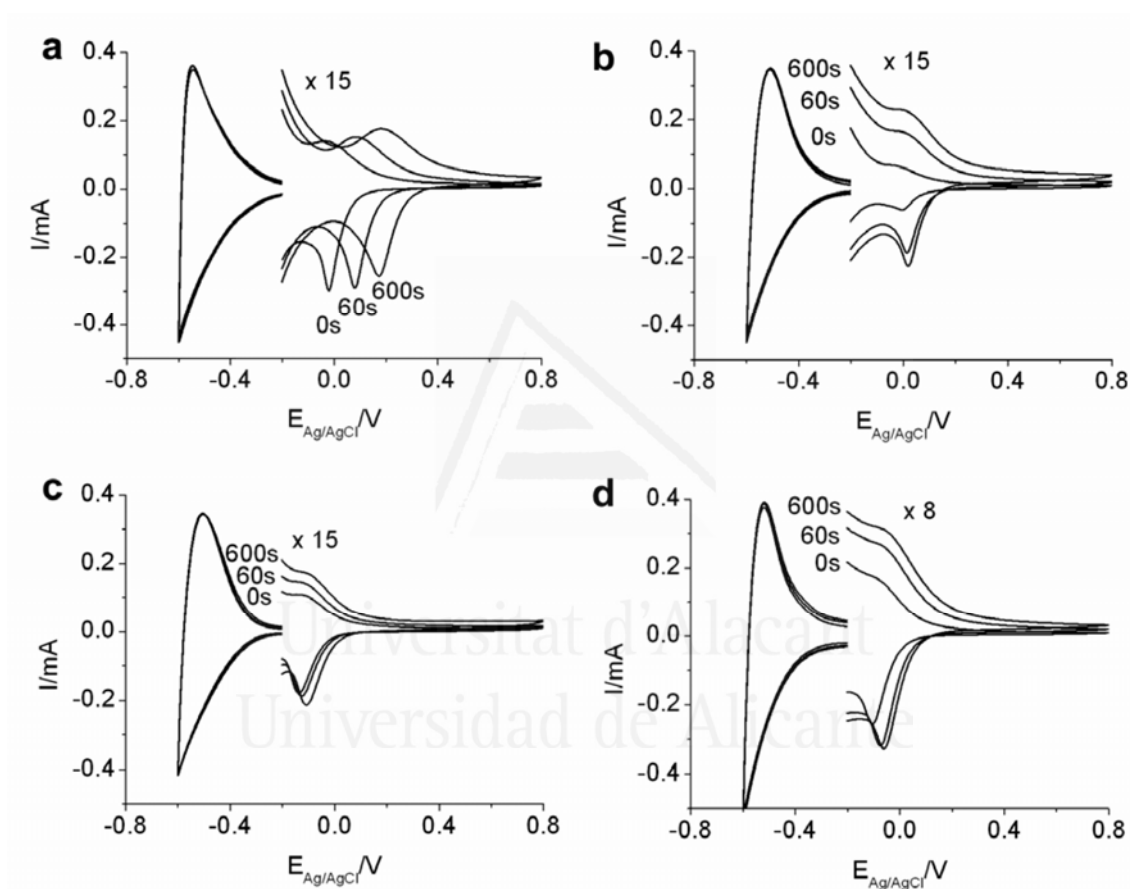


Figura 9.1 Voltagramas cíclicos en oscuridad para (a) PI-KEM, (b) P25, (c) Sachtleben y (d) Alfa Aesar, en función del tiempo de reducción electroquímica. Velocidad de barrido: $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; espesor de los electrodos: 6-8 μm ; disolución de trabajo (purgada con N_2): HClO_4 0.1 M.

Antes del dopado, los voltagramas de todos los electrodos se caracterizan por la presencia de un par de picos bien definidos localizados entre -0.2 V y 0 V . Estos picos son característicos de películas nanocrystalinas, y su naturaleza fue ampliamente descrita en el Capítulo 4. Brevemente, los picos se atribuyen al llenado de trampas localizadas en los bordes de grano (GB, *grain boundaries*).

El dopado electroquímico de los electrodos nanocristalinos fue realizado mediante aplicación de un potencial constante de -0.6 V frente Ag/AgCl/KCl (sat) para diferentes tiempos. En el caso de electrodos de PI-KEM (Fig. 9.1a), tal tratamiento no afectó significativamente al comportamiento voltamétrico a potenciales más negativos que -0.2 V. Sin embargo, el par de picos voltamétricos asociados a los bordes de grano (Capítulo 4) se desplaza hacia potenciales más positivos ($+200$ mV tras 600 s), a medida que el tiempo de tratamiento a -0.6 V aumenta (Fig. 9.1a). El mismo comportamiento fue encontrado cuando el sustrato de la película nanoporosa fue titanio en vez del vidrio conductor. Además, se observan corrientes anódicas significativas en la región de potenciales positivos de los voltagramas, justo después del pretratamiento electroquímico (Fig. 9.1). Tales modificaciones en el comportamiento voltamétrico son reversibles en el tiempo. De hecho, después de mantener el electrodo durante varias horas a potenciales iguales o más positivos que el potencial de circuito abierto, el estado inicial se recupera totalmente. Por otra parte, el desplazamiento es mucho menor en el caso de los electrodos de P25 (~ 20 mV), Sachtleben (~ 30 mV) y Alfa Aesar (~ 45 mV). Además, en el caso de P25 y Alfa Aesar se produce un incremento de la capacidad en el rango de potenciales correspondiente al llenado/vaciado de trampas. De nuevo, manteniendo el electrodo durante varias horas a circuito abierto (0.05 - 0.15 V), o a potenciales más positivos, el estado inicial se recupera. En base a estudios previos con electrodos compactos de TiO_2 , atribuimos este comportamiento a la inserción de protones inducida electroquímicamente en la nanoestructura de TiO_2 . Cabe destacar que la nanoestructura puede facilitar la inserción de protones, como se sugirió recientemente para la inserción de Li^+ en TiO_2 nanoporoso desde disolución acuosa.¹⁴

Analicemos, a continuación, el efecto del dopado electroquímico en la fotoactividad de la película. En este contexto, es destacable que Heller y col.¹⁵ observaron que la actividad fotocatalítica de partículas de TiO_2 de 0.2 μm de tamaño en suspensión acuosa se incrementaba tras un pretratamiento reductivo del polvo en atmósfera de hidrógeno. El aumento fue explicado por una disminución en la velocidad de recombinación de electrones y huecos en superficie. Durante la reducción, el nivel de Fermi de las partículas de TiO_2 aumenta, causando un incremento en el doblamiento de bandas después de que las partículas se pongan en contacto con la disolución.

En nuestro caso, se empleó la fotooxidación del agua como reacción test para comprobar la influencia del pretratamiento electroquímico en la fotoactividad de los electrodos. La Fig. 9.2 muestra los voltagramas cíclicos de los electrodos de PI-KEM

bajo iluminación policromática, registrados después de diferentes tiempos de pretratamiento (Fig. 9.2a).

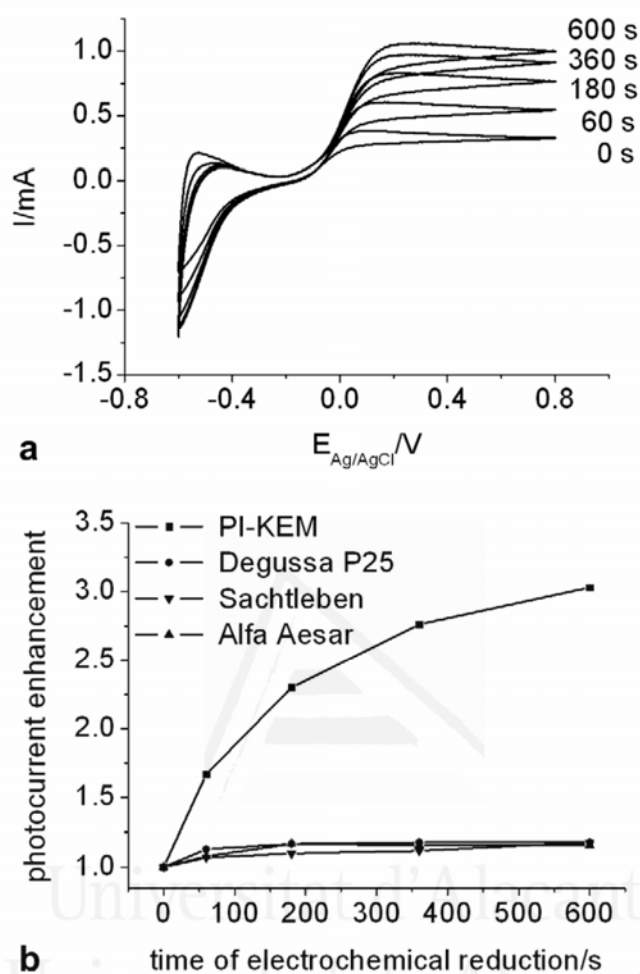


Figura 9.2 (a) Voltagramas cíclicos que muestran la fotooxidación del agua en un electrodo de PI-KEM en función del tiempo de reducción electroquímica. (b) Factores de incremento de la fotocorriente para electrodos de PI-KEM, P25, Sachtleben y Alfa-Aesar. Velocidad de barrido: $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; espesor de las películas: $6\text{-}8 \text{ }\mu\text{m}$; intensidad de la luz policromática ($3.2 \text{ eV} < E < 6.2 \text{ eV}$): $500 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$; disolución de trabajo (purgada con N_2): HClO_4 0.1 M .

Se observa un aumento progresivo de la fotocorriente en la región de potenciales positivos, a medida que el tiempo de tratamiento a -0.6 V se incrementa. Después de 600 s , la fotocorriente inicial se incrementa por un factor de 3 (Fig. 9.2b). Sólo se observa un pequeño efecto beneficioso (entorno a un 20% de incremento) en el tratamiento reductivo de P25, Sachtleben o Alfa Aesar (Fig. 9.2b). Debe destacarse que la fotocorriente observada para la fotooxidación del agua es similar para electrodos de PI-KEM y P25, mientras que es unas 10 veces menor para electrodos de Alfa-Aesar y 100 veces menor para electrodos de Sachtleben.

Para investigar de forma más cuantitativa el efecto fotoelectroquímico del dopado así como la cinética del mismo y del proceso inverso de des-dopado, se realizaron medidas cronoamperométricas sobre electrodos de PI-KEM (Fig. 9.3).

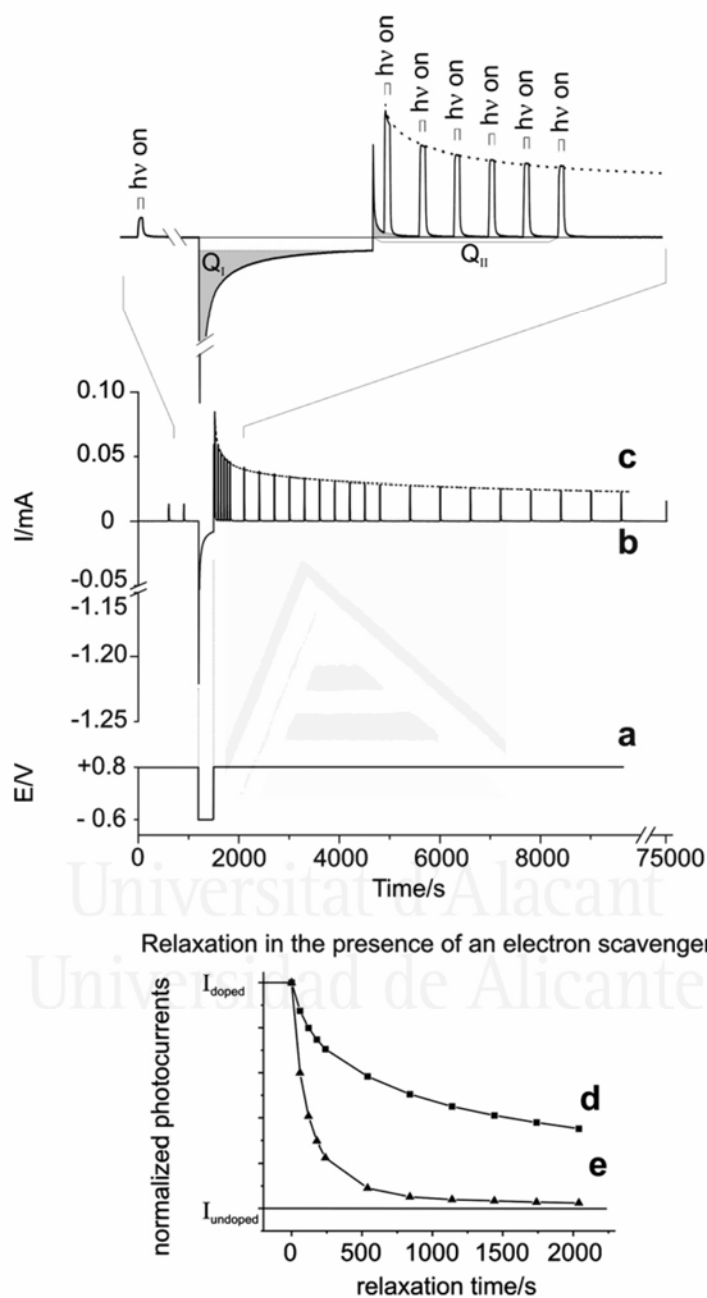


Figura 9.3 Fotooxidación del agua sobre un electrodo de PI-KEM en una disolución HClO_4 0.1 M, purgada con N_2 . (a) Programa de potencial; medida cronoamperométrica para iluminación interrumpida (b) y continua (c). Energía de los fotones incidentes, $E = 3.49$ eV; $I = 1$ $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Q_I (4.9 mC) y Q_{II} (0.5 mC) representan la carga inyectada en la película durante el dopado electroquímico y extraída durante los primeros 5 min de relajación, respectivamente. Relajación en ausencia (d) y presencia (e) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 5 mM.

El programa de potencial aplicado se muestra en la Fig. 9.3a. A un potencial de +0.8 V, la fotocorriente inicial anódica (Fig. 9.3b) se determinó por la aplicación de un pulso de luz monocromático ($\lambda = 355 \text{ nm}$, $1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, $t = 10 \text{ s}$). A continuación, se inició el dopado electroquímico del electrodo cambiando el potencial a -0.6 V . Después de 300 s, el potencial fue llevado a +0.8 V de nuevo, y la relajación fue seguida por la aplicación repetida de varios pulsos de luz monocromática (10 s). Inicialmente, el dopado reductivo conduce a un aumento de más de 6 veces en la eficiencia de conversión de fotones a electrones (IPCE, *Incident Photon-to-Current Efficiency*), pasando de ~ 0.03 a ~ 0.20 . Después de 20 h, el estado inicial del electrodo se recupera. No se observó diferencia alguna en la cinética de relajación con exposición de luz continua (Fig. 9.3c). Si comparamos la carga intercambiada durante el proceso de dopado y la intercambiada durante la fotooxidación, podemos descartar que el incremento en la corriente sea debido a una desintercalación estimulada fotooxidativamente del dopante (hidrógeno). Sin embargo, la adición de un capturador electrónico (Fe^{3+} 5 mM) inmediatamente después del dopado electroquímico acelera la relajación (Figs. 9.3d, e). A partir de la carga inyectada en la película durante el dopado electroquímico (corregida teniendo en cuenta posibles procesos faradaicos), Q_i , se puede estimar aproximadamente en 4000 electrones/partícula. Integrando la corriente en oscuridad interpolada después de que el potencial vuelva a +0.8 V, se determinó la fracción de carga extraída, Q_{ii} . Sólo el 10% de los electrones inyectados fueron recogidos en el sustrato conductor después de 2000 s, indicando, de nuevo, una acumulación electrónica persistente.

9.2.2. Dopado electroquímico en medio básico.

El estudio del dopado electroquímico también se ha realizado en medios alcalinos. En la Fig. 9.4 aparecen los voltagramas en oscuridad para un electrodo de PI-KEM en disolución de NaOH 0.1 M (pH 13), para diferentes tiempos de dopado electroquímico a -1.4 V frente Ag/AgCl/KCl (sat.). Se ha elegido este potencial porque la corriente de reducción (acumulación de carga) es similar a la del medio ácido (ver Fig. 9.1a). Como se puede observar, tras 600 s de dopado el pico asociado con los límites de grano se desplaza unos $+70$ mV, siguiendo la misma tendencia que en medio ácido, pero en menor extensión. Para 2160 s de dopado, la variación adicional del potencial del pico no es muy grande.

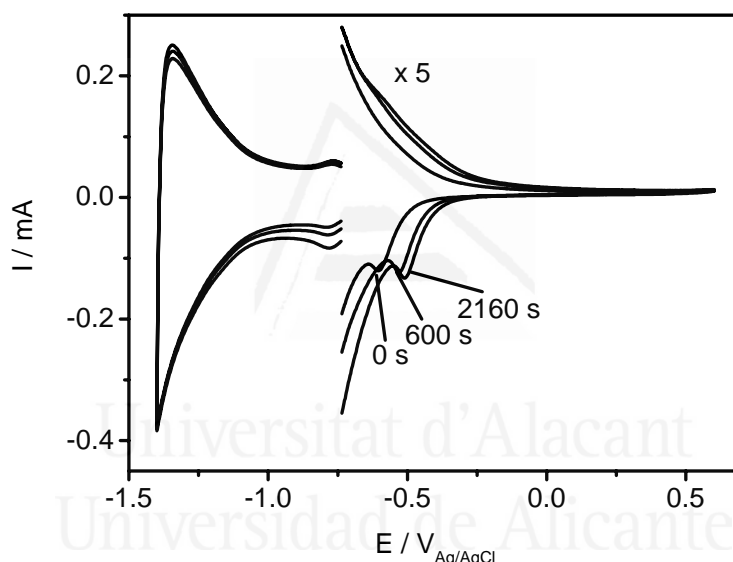


Figura 9.4 Voltagrama cíclico en oscuridad para un electrodo de PI-KEM, en función del tiempo de reducción electroquímica a -1.4 V frente Ag/AgCl. Velocidad de barrido: $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; espesor del electrodo: $8 \mu\text{m}$; disolución de trabajo (purgada con N_2): NaOH 0.1 M.

Para sistematizar el estudio del dopado, se optimizó tanto el potencial como el tiempo de dopado. En la Fig. 9.5, se muestran los incrementos en la fotocorriente en la zona de potenciales altos ($+0.6$ V), conforme se varía el tiempo de dopado (Fig. 9.5b), una vez se ha fijado el potencial óptimo (Fig. 9.5a). Los valores de fotocorriente fueron obtenidos de los voltagramas durante el barrido positivo. Se observa que la Fig. 9.5a es simétrica con respecto a la rama catódica del voltagrama en la zona de acumulación de carga (potenciales negativos).

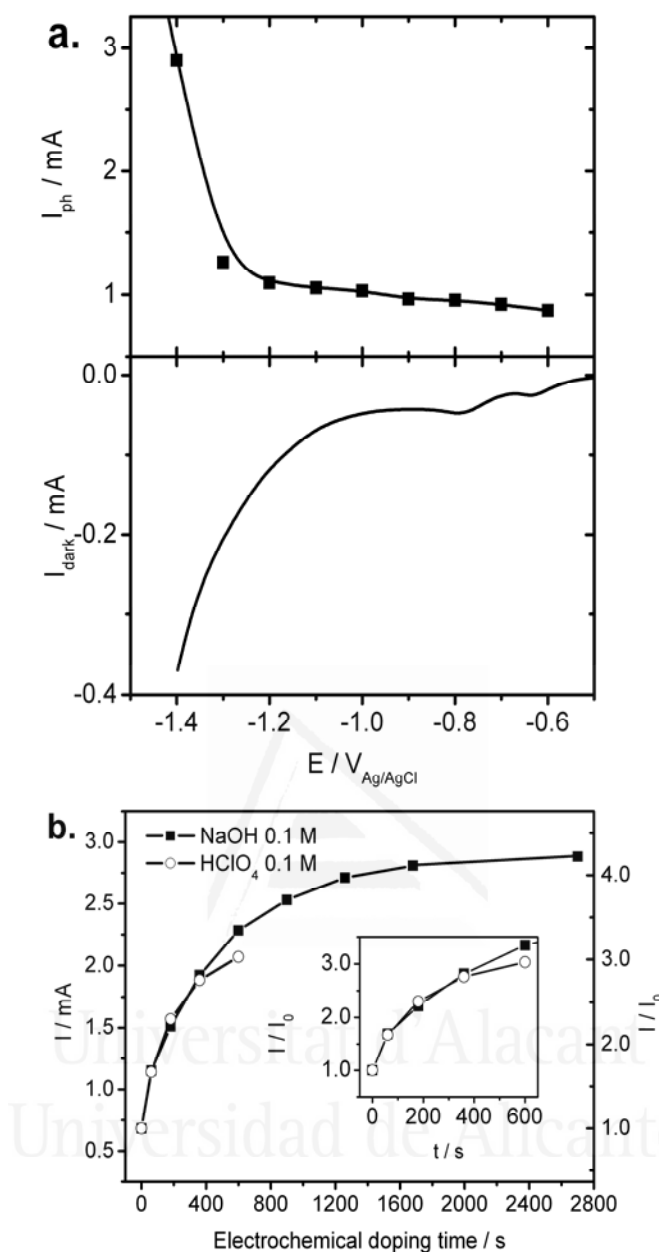


Figura 9.5 Optimización del potencial (a) y del tiempo (b) de dopado electroquímico, para un electrodo de PI-KEM. En (a) se muestra la rama catódica del voltograma del electrodo sin dopar en la zona de acumulación de carga (parte inferior). Inset en (b): comparativa del factor de incremento de la fotocorriente en función del tiempo de dopado a +0.6 V frente Ag/AgCl en medio ácido HClO₄ 0.1 M y NaOH 0.1 M. Velocidad de barrido: 20 mV·s⁻¹; espesor del electrodo: 8 μm; disolución de trabajo (purgada con N₂): NaOH 0.1 M. Intensidad de la luz policromática (3.2 eV < E < 6.2 eV): 350 mW·cm⁻². I_0 es el valor de fotocorriente sin dopado y para cada medio.

A -1.4 V vs Ag/AgCl (Fig. 9.5a), se produce un aumento significativo en la fotocorriente, con lo que se elige como potencial óptimo. Hay que destacar que, a potenciales más negativos, la capa nanocristalina se despegó del FTO. Una vez fijado el potencial, variamos el tiempo de dopado (Fig. 9.5b); a partir de 1300 s, el incremento en la fotocorriente parece saturar, alcanzando un valor 4.2 veces superior al inicial (sin dopado). Si comparamos este efecto con el del medio ácido, se pone de

manifiesto la similitud de los efectos y de la cinética del dopado; sin embargo, se observa que a partir de 600 s el dopado parece más efectivo en medio básico. Este resultado apunta a que el fenómeno de dopado afecta al seno de las partículas y a sus interfases grano/grano más que a las interfases con disolución, que se verán profundamente afectadas por el cambio de pH (ver, sin embargo, el caso del electrodo de anatasa).

En la Fig. 9.6 se muestran voltagramas registrados bajo iluminación con una lámpara de Xe inmediatamente después de realizar el dopado electroquímico. Llama la atención, en primer lugar, el hecho de que las ondas de oxidación presenten un máximo en lugar de una meseta, así como un mínimo a -0.9 V, no apreciable en los experimentos en medio ácido. Ambos hechos están relacionados con la mayor facilidad que se encuentra para reducir oxígeno sobre TiO_2 en medios alcalinos.

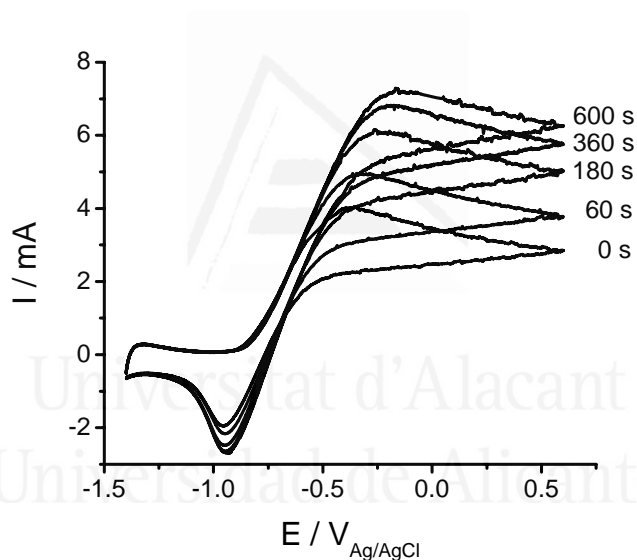


Figura 9.6 Voltagramas cíclicos que muestran la fotooxidación del agua en un electrodo de PI-KEM en función del tiempo de reducción electroquímica. Velocidad de barrido: $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; espesor de las películas: $8 \mu\text{m}$; intensidad de la luz policromática ($3.2 \text{ eV} < E < 6.2 \text{ eV}$): $350 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$; disolución de trabajo (purgada con N_2): $\text{NaOH } 0.1 \text{ M}$.

9.2.3. Dopado electroquímico en presencia de otros cationes.

Esta parte del estudio pretende abordar la posible influencia del catión mayoritario del electrolito de trabajo en el proceso de dopado electroquímico. De forma preliminar, se comprobó el efecto del catión del medio en la respuesta voltamétrica (Fig. 9.7). La sustitución del NaOH 0.1 M por KOH 0.1 M no produjo variaciones significativas en el comportamiento voltamétrico; sin embargo, al usar LiOH 0.1 M se observaron ligeras diferencias en los voltagramas de base (sin dopado): las corrientes se hicieron más reversibles y mayores en valor, aunque el inicio de la región de acumulación electrónica no presenta variaciones significativas (Fig. 9.7d).

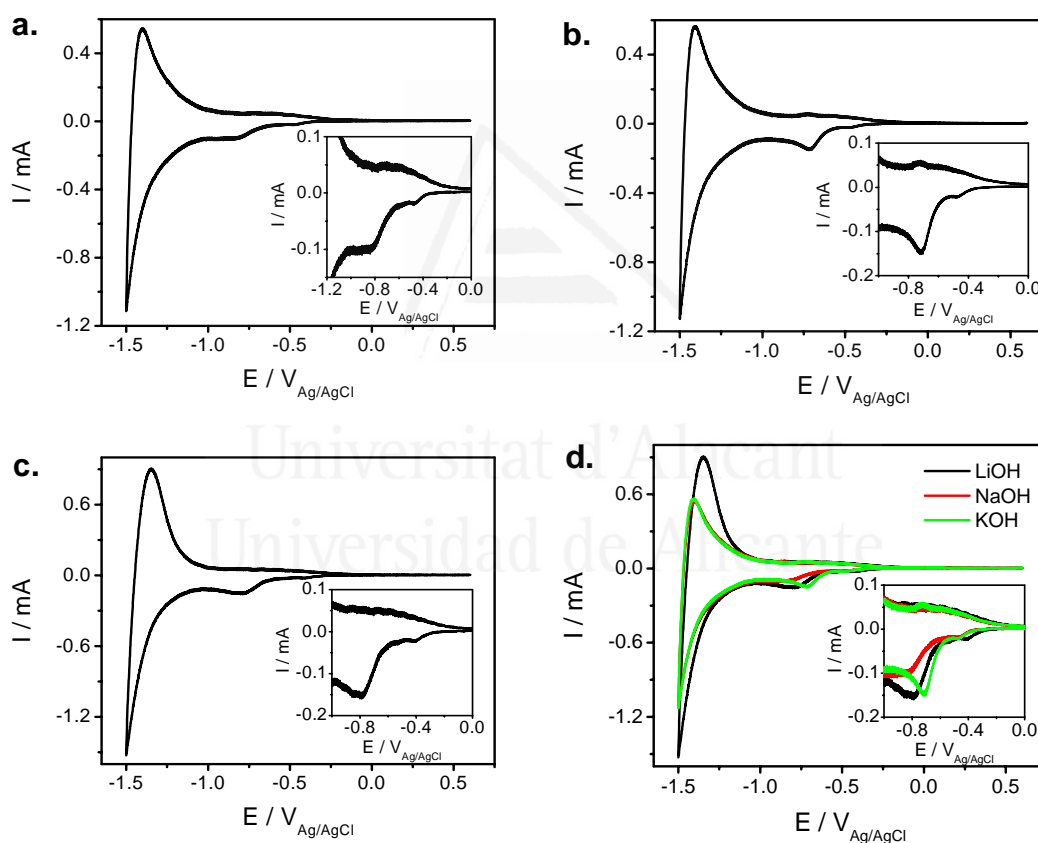


Figura 9.7 (a-c) Voltagramas en oscuridad de un electrodo de PI-KEM en contacto con diferentes soluciones básicas: (a) NaOH 0.1 M, (b) KOH 0.1 M, (c) LiOH 0.1 M. (d) Comparativa de los diferentes medios básicos empleados.

Dado que el medio con iones Li^+ es el que presenta un comportamiento más diferenciado (Fig. 9.7c), se va a elegir el potencial y el tiempo de dopado con el fin de obtener un efecto significativo. En la Fig. 9.8 se muestran los voltagramas en oscuridad, tras el dopado electroquímico a -1.4 V. Puede apreciarse que existe un desplazamiento de entorno $+70$ mV en el potencial del pico de los límites de grano. No es, sin embargo, tan importante como el observado en NaOH 0.1 M (Fig. 9.4).

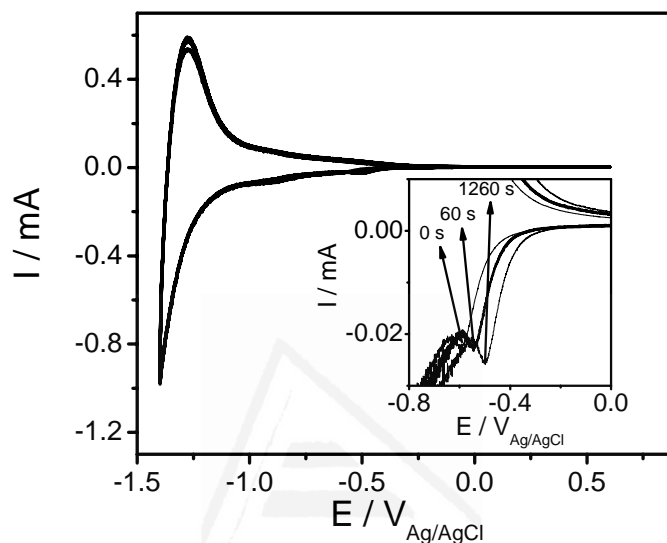


Figura 9.8 Voltograma cíclico en oscuridad para un electrodo de PI-KEM, en función del tiempo de reducción electroquímica. Potencial de dopado: -1.4 V frente Ag/AgCl ; velocidad de barrido: 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$; espesor del electrodo: 8 μm ; disolución de trabajo (purgada con N_2): LiOH 0.1 M.

Universidad de Alicante

En la Fig. 9.9a aparece la fotocorriente a $+600$ mV para diferentes potenciales, fijando el tiempo de dopado en 600 s. El potencial óptimo fue también de -1.4 V; en la Fig. 9.9b aparece la optimización del tiempo de dopado, donde se muestra el factor de incremento de la fotocorriente con el tiempo de dopado. Tras 1200 s de dopado, se produjo un aumento de la fotocorriente en un factor de 1.6 .

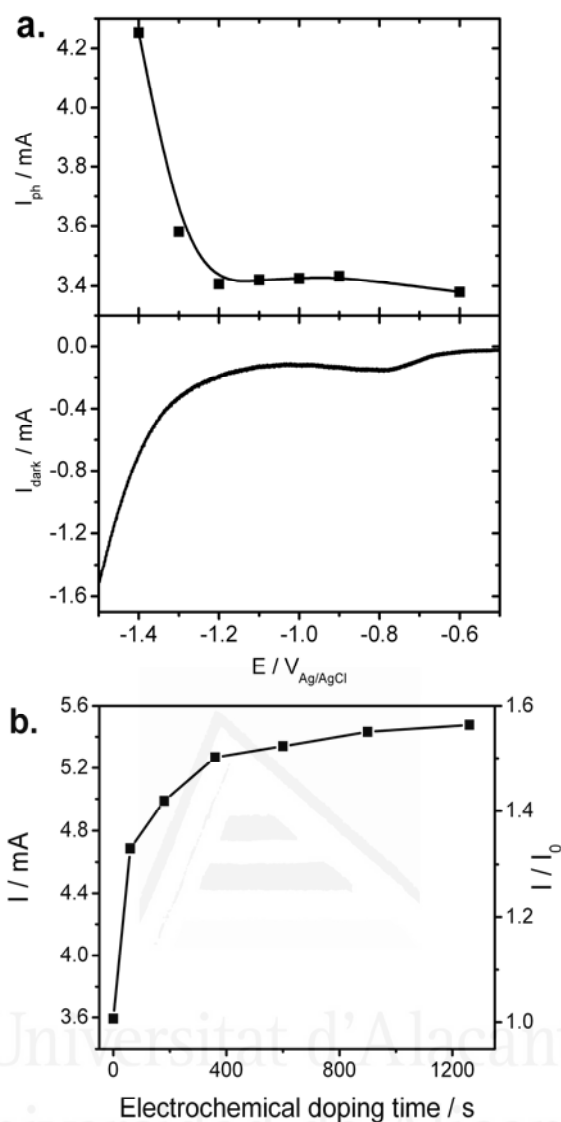


Figura 9.9 Optimización del potencial (a) y del tiempo (b) de dopado electroquímico, para un electrodo de PI-KEM, en medio básico de LiOH. En (a) se muestra la rama catódica del voltograma del electrodo sin dopar en la zona de acumulación de carga (parte inferior). En (b), el dopado se realizó a -1.4 V frente Ag/AgCl. Velocidad de barrido: $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; espesor del electrodo: $8 \mu\text{m}$; disolución de trabajo (purgada con N_2): LiOH 0.1 M. Intensidad de la luz policromática ($3.2 \text{ eV} < E < 6.2 \text{ eV}$): $350 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. I_0 es el valor de fotocorriente sin dopado.

A continuación, comparamos la cinética de relajación del proceso de dopado electroquímico en diferentes medios básicos. En la Fig. 9.10, se muestran las cronoamperometrías con interrupción de la iluminación, en medio NaOH 0.1 M (Fig. 9.10a) y LiOH 1 M (Fig. 9.10b).

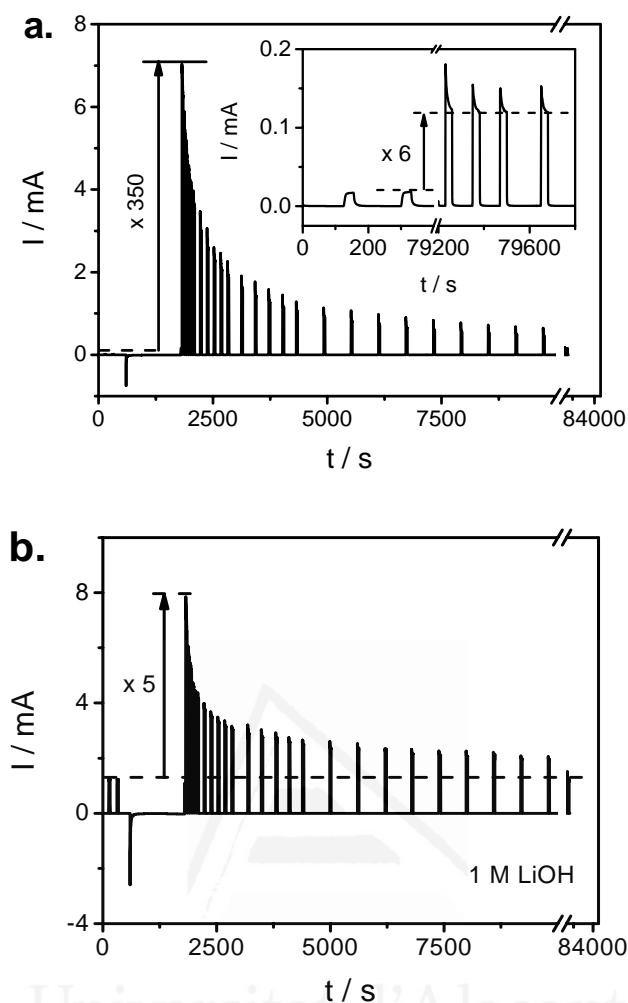


Figura 9.10 Cronoamperogramas con iluminación interrumpida para un electrodo de PI-KEM, en contacto con una disolución purgada con N_2 de NaOH 0.1 M (a) ó LiOH 1M (b). Inset en (a): detalle del valor final de la fotocorriente respecto al valor antes del programa de dopado. Espesor de las películas: $8 \mu\text{m}$; intensidad de la luz policromática ($3.2 \text{ eV} < E < 6.2 \text{ eV}$): $350 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Dopado realizado a -1.4 V frente Ag/AgCl.

Para comparar de forma más cuantitativa las cinéticas, los valores estacionarios de fotocorriente fueron ajustados a un modelo cinético del tipo:

$$(I - I_f) = (I_0 - I_f) [A \exp(-t/\tau_1) + B \exp(-t/\tau_2)] \quad (9.2)$$

donde I_0 es la fotocorriente estacionaria (máxima) justo después de iniciarse el programa de dopado, I_f es la fotocorriente estacionaria (final) tras un elevado tiempo de relajación, τ_1 y τ_2 son las constantes de tiempo de los decaimientos de primer orden, y A y B son las constantes pre-exponenciales de los mismos. Este modelo

corresponde a dos procesos de relajación de primer orden que ocurren en paralelo. Tras los ajustes, las constantes de tiempo son: $\tau_1 = 1650$ s ($A = 0.46$) y $\tau_2 = 187$ s ($B = 0.52$), en NaOH 0.1 M, y $\tau_1 = 2040$ s ($A = 0.41$) y $\tau_2 = 140$ s ($B = 0.57$) en LiOH 1 M. En ambos casos, los procesos tienen una constante de tiempo promedio similar (calculada como $\frac{A\tau_1 + B\tau_2}{A+B}$), aunque en medio NaOH 0.1 M es algo más rápida la relajación. Dado que los factores A y B toman valores similares, no afectan demasiado a la comparativa.

Por último, vamos a estudiar el dopado con electrodos de anatasa (Alfa Aesar). Dado que en medio ácido el dopado no es apreciable (Fig. 9.1d), se podría concluir que la presencia de rutilo es necesaria para que ocurra este fenómeno; por ello, se ha probado el dopado con anatasa en medio alcalino, para comprobar si esta fase cristalina tiene un papel en el dopado de la muestra de óxido de titanio. En la Fig. 9.11, se muestran los voltagramas en oscuridad para diferentes tiempos de dopado y a un potencial de -1.6 V frente Ag/AgCl.

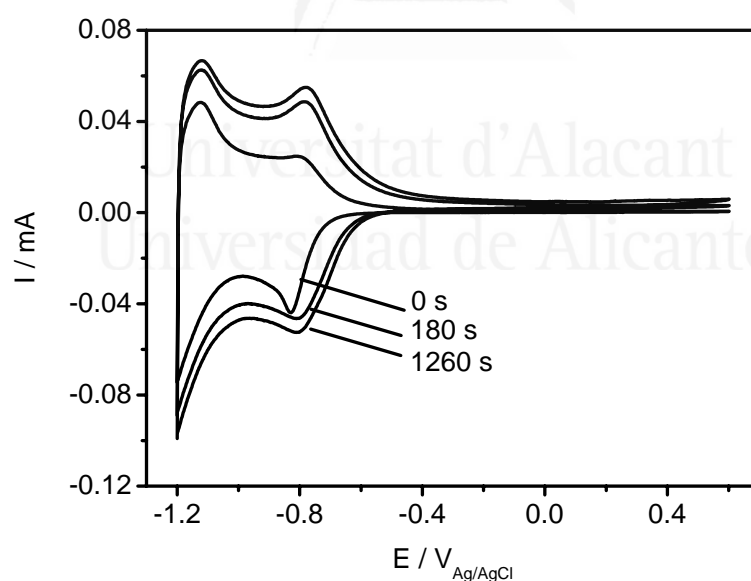


Figura 9.11 Voltagrama cíclico en oscuridad para un electrodo de anatasa, en función del tiempo de reducción electroquímica. Potencial de dopado: -1.6 V frente Ag/AgCl; velocidad de barrido: $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; espesor del electrodo: $3 \mu\text{m}$; disolución de trabajo (purgada con N_2): NaOH 0.1 M.

Como podemos comprobar, el tratamiento reductivo tiene un efecto similar al encontrado en medio ácido (Fig. 9.1d). Se produce un desplazamiento del pico asociado a los límites de grano de unos $+20$ mV, y aumenta la carga capacitiva del

voltograma. En la Fig. 9.12 se recogen los experimentos de optimización del potencial (Fig. 9.12a) y del tiempo (Fig. 9.12b) de dopado electroquímico. A -1.6 V frente Ag/AgCl se alcanza el potencial óptimo de dopado, ya que el incremento en la fotocorriente empieza a saturar (Fig. 9.12a); por otra parte, si comparamos el incremento en la fotocorriente en medio básico con el medio ácido (Fig. 9.12b), es de un factor de cerca de 5, mientras que en medio ácido se alcanzó un moderado 20% de incremento. Por tanto, en medio básico se favorece el dopado electroquímico de la anatasa.

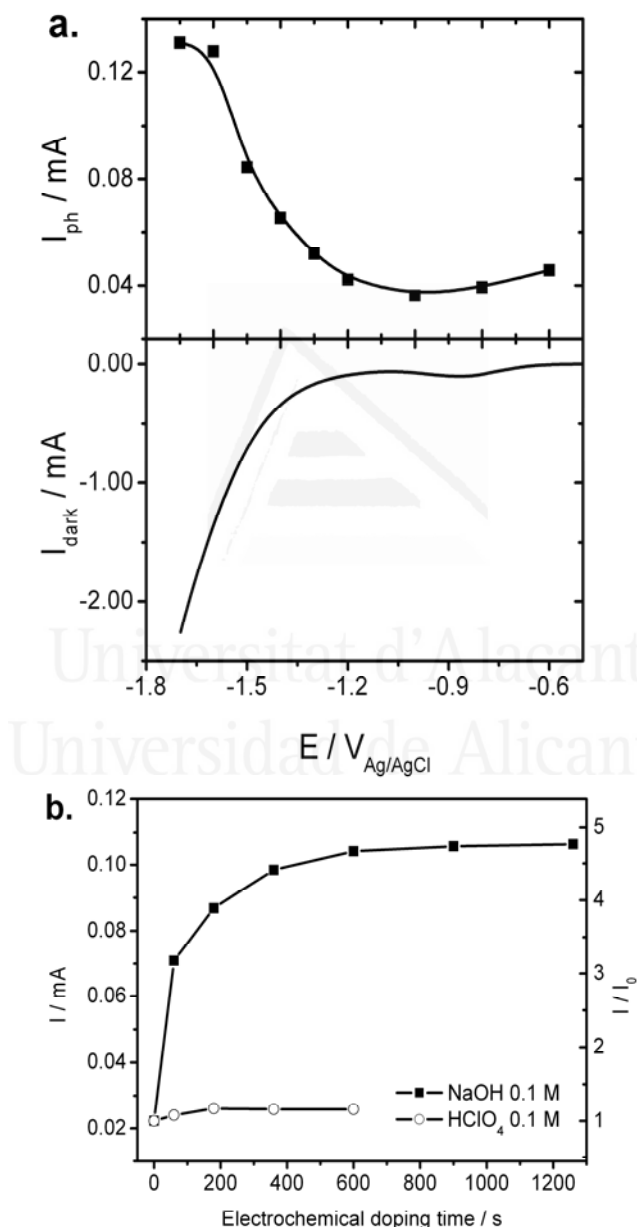


Figura 9.12 Optimización del potencial (a) y del tiempo (b) de dopado electroquímico, para un electrodo de anatasa, en medio básico de NaOH. En (a) se muestra la rama catódica del voltograma del electrodo sin dopar en la zona de acumulación de carga (parte inferior). En (b), el dopado se realizó a -1.6 V frente Ag/AgCl. La corriente sin normalizar se refiere al medio básico. Velocidad de barrido: $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; espesor del electrodo: $3 \text{ }\mu\text{m}$; disolución de trabajo (purgada con N_2): NaOH 0.1 M. Intensidad de la luz policromática ($3.2 \text{ eV} < E < 6.2 \text{ eV}$): $350 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. I_0 es el valor de fotocorriente sin dopado.

En la Fig. 9.13 se recoge la cronoamperometría en medio básico y en ausencia de compuestos orgánicos para un electrodo de anatasa. Se observa un incremento de la fotocorriente en un factor de 9; al ajustar los valores estacionarios de fotocorriente a la ecuación (9.2), se obtiene $\tau_1 = 1220$ s ($A = 0.47$) y $\tau_2 = 47$ s ($B = 0.52$) como constantes de tiempo, inferiores en ambos casos a las obtenidas para PI-KEM (Fig. 9.10a). Esto indica que la cinética de relajación del fenómeno es más rápida con anatasa que con PI-KEM. Comparando la Fig. 9.5b con la Fig. 9.12b, también se observa que el proceso de dopado es más rápido para la anatasa.

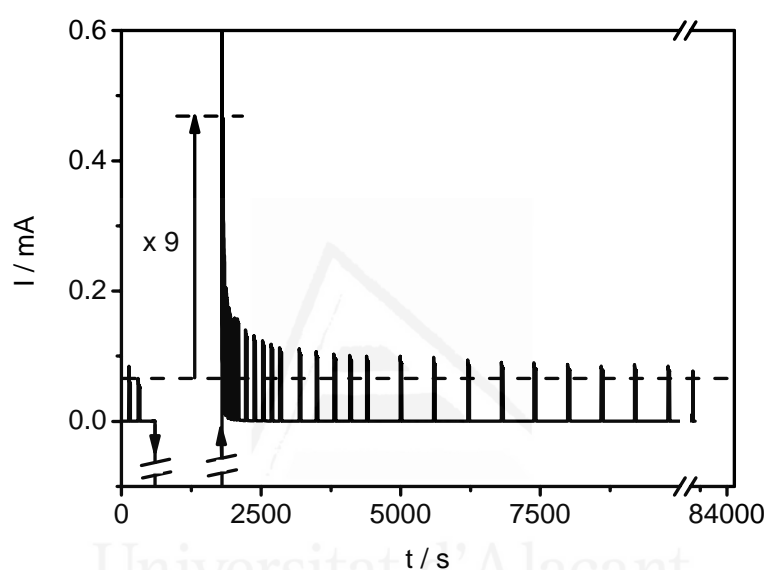


Figura 9.13 Cronoamperograma con iluminación interrumpida para un electrodo de anatasa, en contacto con una disolución purgada con N_2 de NaOH 0,1 M. Espesor de la película: $3 \mu\text{m}$; intensidad de la luz policromática ($3.2 \text{ eV} < E < 6.2 \text{ eV}$): $350 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Dopado realizado a -1.6 V frente Ag/AgCl.

Aunque no se muestra, se probó el dopado de electrodos formados por *nanowires* de rutilo (ver Capítulo 4), no encontrándose ningún efecto apreciable. Dado que el diámetro de los *nanowires* es del orden de 2 nm y del resto de nanopartículas del orden de 20-50 nm (ver Capítulo 3), cabe pensar en que existe un efecto del tamaño de partícula en el dopado electroquímico de las diferentes muestras de óxido de titanio.

9.2.4. Dopado electroquímico en presencia de materia orgánica.

Finalmente, se comprobó si el proceso de dopado también funciona en presencia de aceptores de huecos eficientes, como al metanol o el ácido fórmico. En la Fig. 9.14 se muestra el efecto del ácido fórmico con muestras de rutilo (Sachtleben). De acuerdo

con la Fig. 9.2b, el aumento en la fotocorriente de oxidación del agua no es significativo empleando un tiempo total de dopado de 600 s; sin embargo, tras 3 h de dopado y en presencia de HCOOH 4.5 M, se consigue un elevado incremento en la fotocorriente (unas 20 veces, Fig. 9.14b). Pasado este tiempo (óptimo), no hay un aumento significativo en el incremento de la fotocorriente. Igualmente, tras 13 h de relajación del sistema (des-dopado), todavía la fotocorriente es unas 4 veces superior a la inicial (sin dopado), lo que indica la persistencia y lenta cinética del fenómeno (Fig. 9.14a). De forma más general, este experimento demuestra que el dopado también es posible en medio ácido y en presencia de una sustancia orgánica eficaz en la captura de huecos fotogenerados.

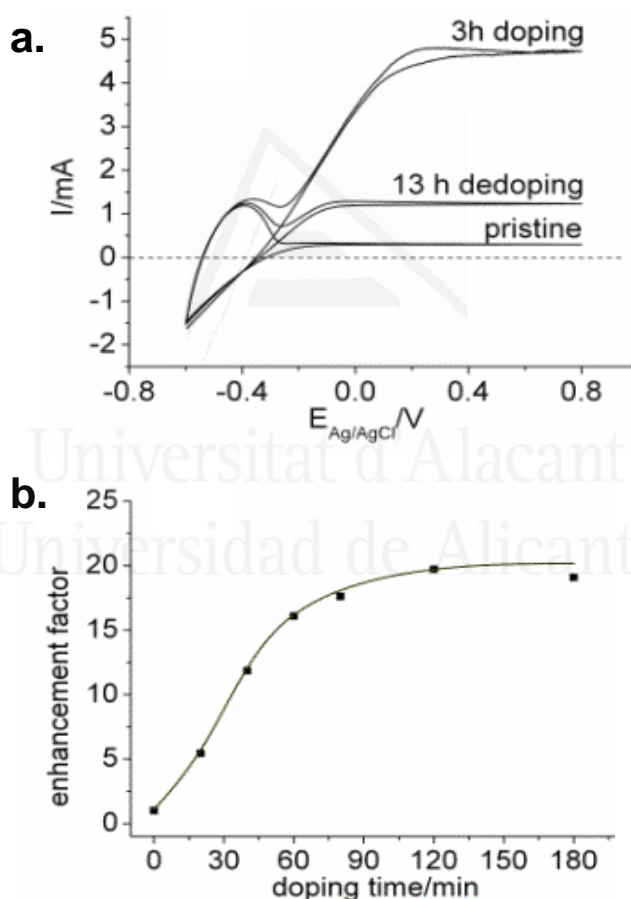


Figura 9.14 (a) Voltagramas que muestran la fotooxidación de HCOOH sobre electrodos de Sachtleben (rutilo), tras un tiempo de reducción electroquímica de 3 h, y la relajación del efecto tras 13 h de des-dopado. (b) Factor de incremento de la fotocorriente para el mismo electrodo, en función del tiempo de dopado. Velocidad de barrido: 20 mV·s⁻¹; espesor de las películas: 8 μm; intensidad de la luz policromática (3.2 eV < E < 6.2 eV): 500 mW·cm⁻²; disolución de trabajo (purgada con N₂): HClO₄ 0.1 M, HCOOH 4.5 M.

En la Fig. 9.15 se recogen los voltagramas bajo iluminación en presencia de metanol y en medio básico (NaOH 0.1 M).

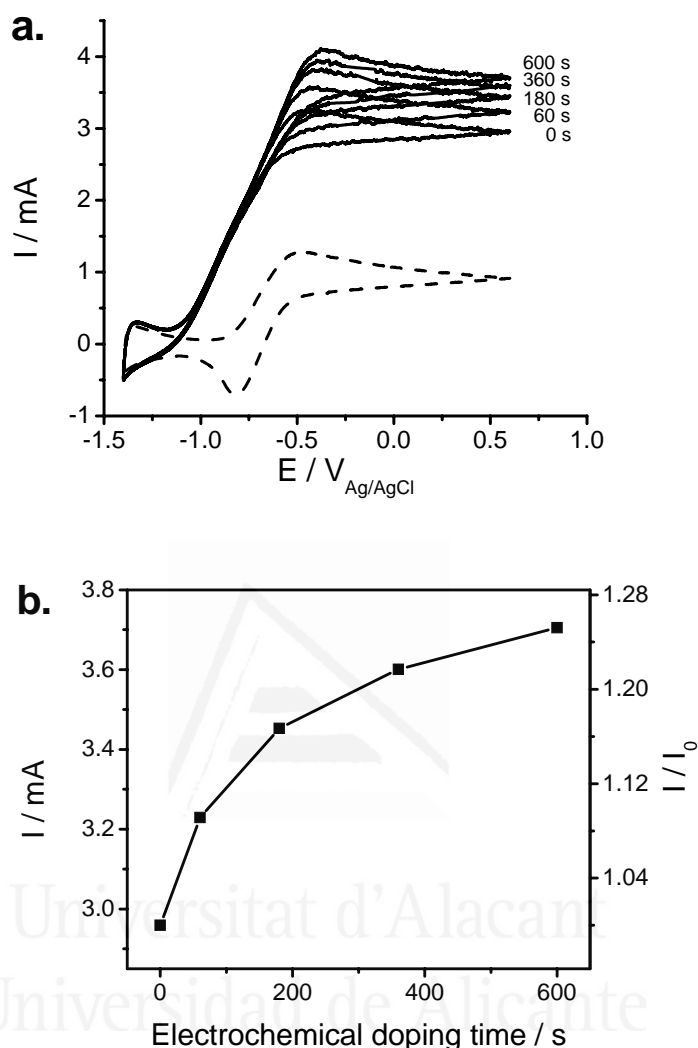


Figura 9.15 (a) Voltagramas cíclicos que muestran la fotooxidación del metanol 1M en un electrodo de PI-KEM en función del tiempo de reducción electroquímica. En línea punteada se muestra el voltagrama antes de la adición del metanol. (b) Fotocorriente a +600 mV para un electrodo de P25. Velocidad de barrido: $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; espesor de las películas: $8 \mu\text{m}$; intensidad de la luz policromática ($3.2 \text{ eV} < E < 6.2 \text{ eV}$): $350 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$; disolución de trabajo: NaOH 0.1 M, purgada con N_2 .

Se observa que el factor de incremento de la fotocorriente es de 1.3. Sin embargo, no se aprecia un efecto del metanol en el movimiento de los picos asociados con los límites de grano, con lo que los voltagramas en oscuridad son similares a los mostrados en la Fig. 9.4. Por tanto, los efectos del dopado son similares a los observados en ausencia de orgánico, pero tienen menor intensidad o extensión, lo que probablemente derive del hecho de que la fotooxidación ocurre eficientemente sin necesidad de dopado.

Finalmente, mostramos un estudio cinético para la relajación del proceso de dopado. En la Fig. 9.16 aparecen cronoamperogramas con iluminación policromática interrumpida, para una disolución de LiOH 1 M en ausencia (Fig. 9.16a) y en presencia (Fig. 9.16b) de metanol 1 M.

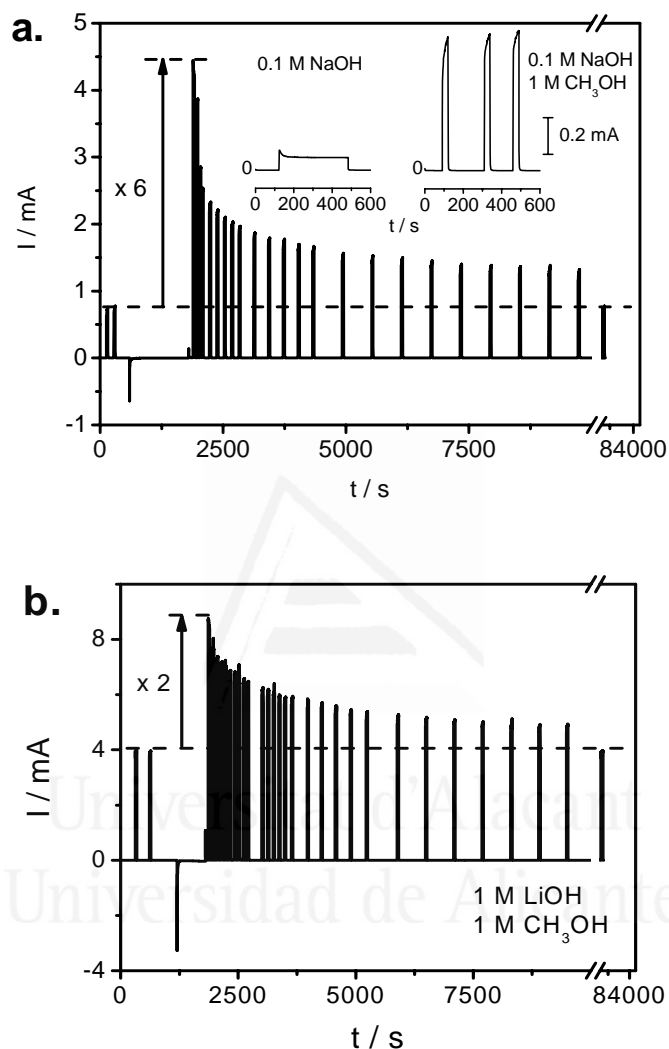


Figura 9.16 Cronoamperogramas con iluminación interrumpida para un electrodo de PI-KEM, en ausencia (a) y presencia (b) de LiOH 1M. Espesor de las películas: 8 μm ; intensidad de la luz policromática ($3.2 \text{ eV} < E < 6.2 \text{ eV}$): $350 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$; disolución de trabajo (purgada con N_2): CH_3OH 1 M. El potencial óptimo de dopado es distinto según el medio (-1.4 V en NaOH y -1.6 V frente Ag/AgCl en LiOH).

En ausencia de LiOH, el aumento de la fotocorriente es de 6 veces, mientras que en su presencia el aumento es de 2 veces. En ambos casos, al igual que en medio ácido, la relajación es lenta, recuperándose el valor de la fotocorriente inicial tras 20 h de relajación. El ajuste de la cinética a la ecuación (9.2) da como constantes de tiempo: $\tau_1 = 2390 \text{ s}$ ($A = 0.33$) y $\tau_2 = 135 \text{ s}$ ($B = 0.71$) en medio NaOH 0.1 M, y $\tau_1 = 1930 \text{ s}$ ($A = 0.70$) y $\tau_2 = 116 \text{ s}$ ($B = 0.29$) en medio LiOH 1 M. Al contrario que sin metanol (Fig. 9.10), en este caso las constantes de tiempo son similares, teniendo más peso los

factores *A* y *B*. Como en medio NaOH 0.1 M el término con la constante de tiempo menor tiene un mayor peso que en LiOH 1 M (comparar los valores de *B*), el decaimiento es claramente más rápido en medio NaOH.

9.2.5. Estudio del proceso de dopado mediante espectroscopía Raman con control de potencial.

Finalmente, las medidas electroquímicas se complementaron con medidas espectroscópicas Raman con control de potencial. Se ha estudiado el proceso de inserción de protones en medio ácido de un electrodo de PI-KEM sometido a un programa de dopado electroquímico, así como la relación entre la señal Raman del óxido y el potencial de dopado, el tiempo de dopado y la reversibilidad del proceso. La célula espectroelectroquímica empleada (Fig. 9.17) estaba formada por un electrodo de trabajo de TiO₂ nanocrystalino (PI-KEM) depositado sobre FTO (1 × 1 cm²) y conectado eléctricamente mediante una fina lámina de Cu; como contraelectrodo se empleó un cable de Pt, y un electrodo de Ag/AgCl/KCl (sat.) como referencia. El sistema de roscas definió un área geométrica de contacto del electrodo de trabajo con la disolución de 0.36 mm². El electrolito era una disolución de HClO₄ 0.1 M. Las medidas Raman fueron tomadas empleando un láser de He-Ne (632.8 nm) como radiación excitatriz, acoplado a un objetivo de 50 aumentos; la apertura del monocromador fue fijada en 200 μm, definiendo un punto láser de 600 μm; los espectros se tomaron usando una red de difracción de 1800 cm⁻¹, y un tiempo de adquisición de 15 s por espectro.

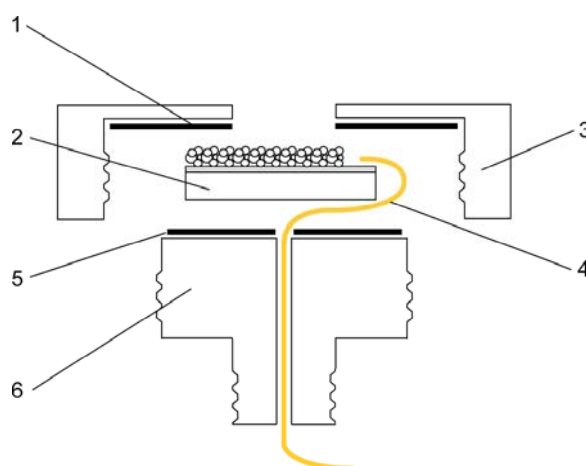


Figura 9.17 Esquema de la célula espectroelectroquímica empleada para realizar las medidas Raman con control de potencial. 1, junta circular de vitón; 2, vidrio de FTO con depósito de óxido de titanio (PI-KEM) nanoporoso; 3, rosca superior de teflón; 4, fina lámina de Cu que conecta el electrodo de FTO con el potencióstato (electrodo de trabajo); 5, junta circular de vitón; 6, rosca y peana inferior de teflón. Este sistema de roscas se introduce en un compartimento similar al mostrado en el Capítulo 3, Fig. 3.6.

En la Fig. 9.17 se muestra el voltagrama (en la célula espectroelectroquímica) del electrodo empleado en estos experimentos *in situ*.

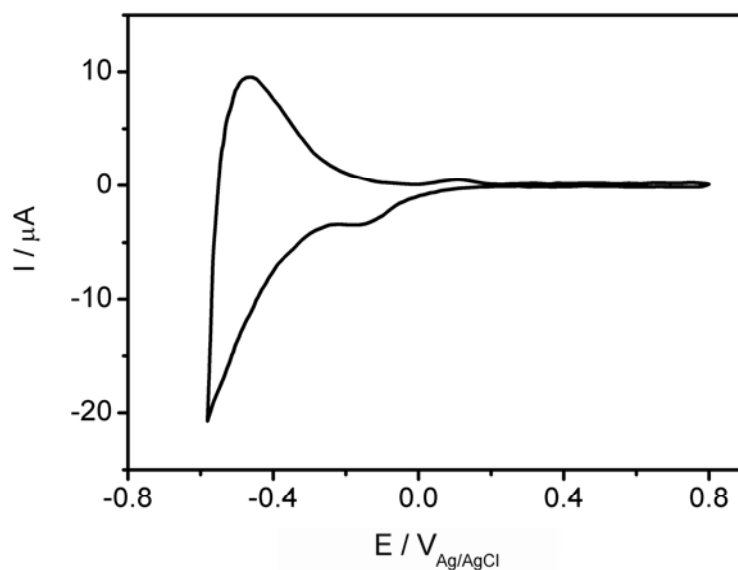


Figura 9.17 Voltametría en oscuridad de un electrodo de PI-KEM. Electrolito: HClO_4 0.1 M, área geométrica expuesta: 0.36 cm^2 , velocidad de barrido: 20 mV/s, espesor del electrodo: 2 μm .

Una vez comprobado que la respuesta voltamétrica *in situ* era la normal, se tomaron espectros Raman a diferentes potenciales (Fig. 9.18). Las bandas observadas se corresponden con la anatasa (bandas a 151, 404, 523 y 646 cm^{-1}) y el rutilo (452 y 623 cm^{-1}).

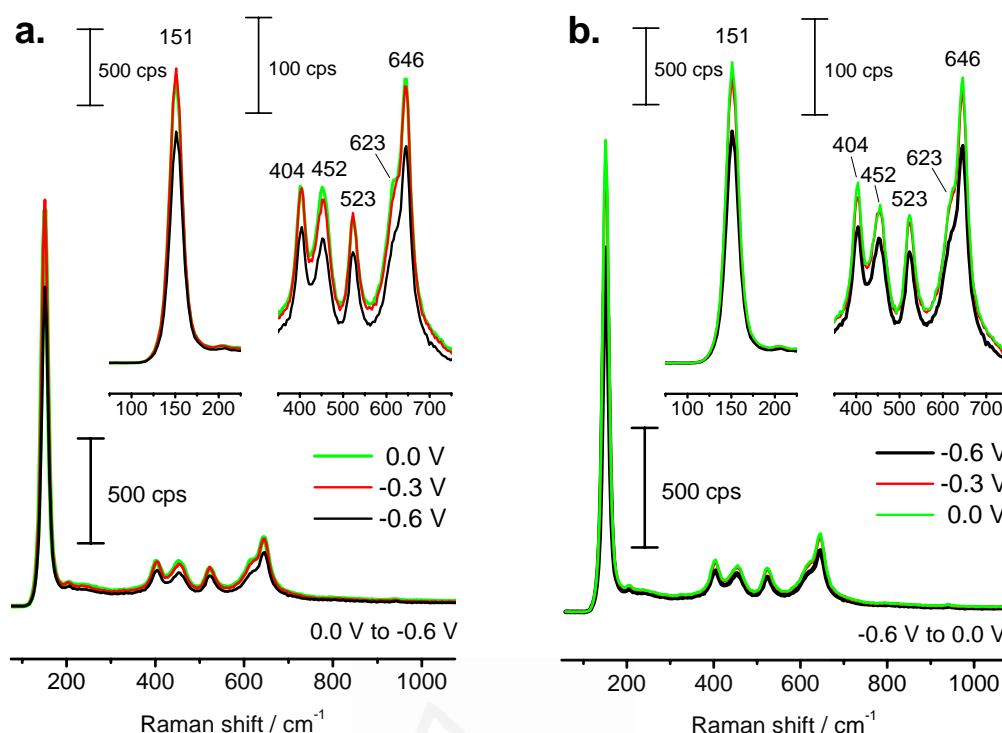


Figura 9.18 (a) Espectros Raman tomados inmediatamente después de variar el potencial de 0.0 V a -0.3 V y -0.6 V frente Ag/AgCl, y (b) de -0.6 V a -0.3 V y 0.0 V frente Ag/AgCl.

Inicialmente, se varió el potencial de 0.0 a -0.6 V, tomando espectros a 0.0, -0.3 y -0.6 V (Fig. 9.18a), y a continuación se revirtió el potencial variándolo desde -0.6 a 0.0 V (Fig. 9.18b). Tal y como podemos observar, la intensidad de las bandas disminuye al bajar el potencial hacia valores negativos (Fig. 9.18a), pero aumenta de nuevo al subir el potencial hacia valores más positivos, recuperando su intensidad original a 0.0 V (Fig. 9.18b). No se observan cambios en la posición de las bandas, ni la aparición de nuevas bandas en los espectros.

En la Fig. 9.19 se recogen las intensidades de la banda a 151 cm^{-1} (anatasa). El potencial fue variado de 0.0 a -0.6 V (dopado) y luego revertido (des-dopado); se observa que el sistema evoluciona de forma similar, pero no idéntica (histéresis).

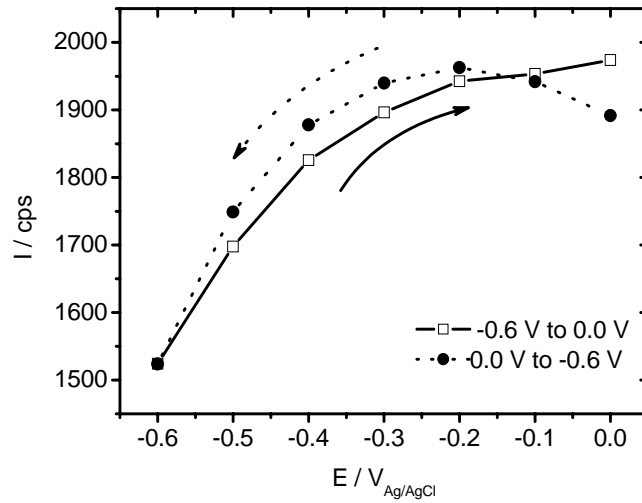


Figura 9.19 Curvas de variación con el potencial de la intensidad normalizada de la banda a 151 cm^{-1} , tomadas inmediatamente después de variar el potencial desde 0.0 V hasta -0.6 V (línea punteada) y desde -0.6 V hasta 0.0 V (línea continua).

Para comprobar las diferencias en el dopado y el des-dopado, se realizó un estudio cinético de la evolución de la banda a 151 cm^{-1} . En la Fig. 9.20 se recogen las intensidades normalizadas para el programa de dopado (salto de 0.0 a -0.6 V) y de des-dopado (salto de -0.6 a 0.0 V). Tal y como se puede observar, la cinética de ambos procesos es parecida. En el caso de la magnitud relativa de la intensidad de la banda, el dopado produce un descenso en la intensidad llegando hasta el 67% del valor a 0.0 V , mientras que el des-dopado posterior consigue alcanzar un 97% del valor a 0.0 V .

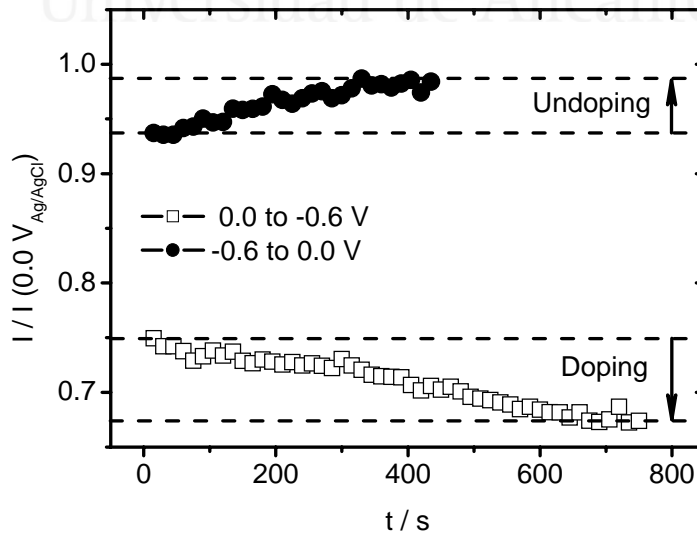


Figura 9.20 Estudio cinético de la evolución de la intensidad normalizada de la banda a 151 cm^{-1} , aplicando un programa (salto) de potencial para el dopado (\square , 0.0 a -0.6 V) y para el des-dopado (\bullet , -0.6 a 0.0 V). El estudio se realizó tomando un total de 50 espectros, con un tiempo de adquisición de 15 s por espectro. Se muestran los espectros justo después de realizar el salto de potencial, excluyendo el inicial a tiempo 0. La normalización fue realizada con la intensidad de la misma banda a 0.0 V .

Finalmente, el programa de dopado se extendió hacia potenciales más negativos (-0.80 V). En la Fig. 9.21 se muestran las intensidades normalizadas de las bandas a 151 cm^{-1} y 452 cm^{-1} , observándose que a medida que disminuye el potencial del dopado, también lo hacen la intensidad de las bandas, llegando a ser entorno a un 50% menos intensas a -0.80 V frente Ag/AgCl.

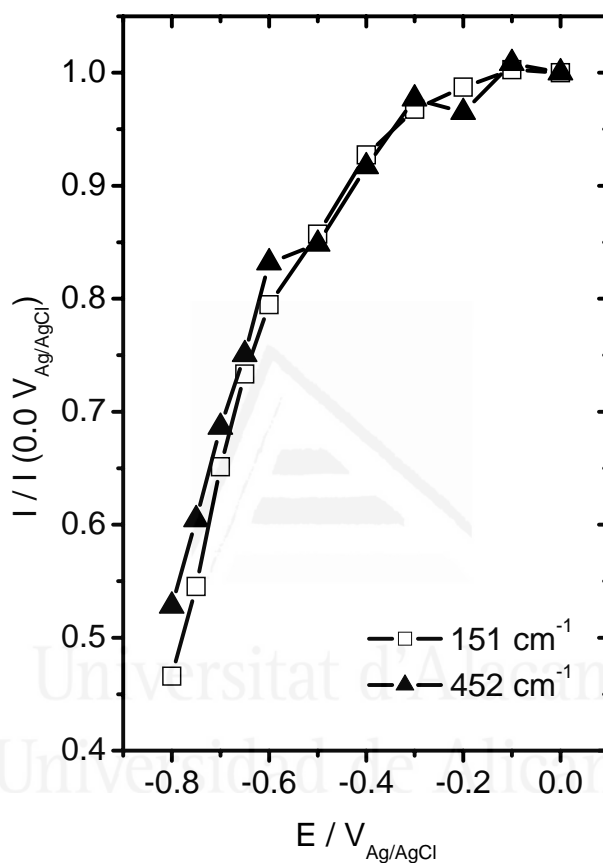


Figura 9.21 Curvas de variación con el potencial de la intensidad normalizada de las bandas a 151 cm^{-1} (\square) y 452 cm^{-1} (\blacktriangle), tomadas inmediatamente después de variar el potencial desde 0.0 V hasta -0.8 V. La normalización fue realizada con la intensidad de las mismas bandas a 0.0 V.

9.3. *Discusión.*¹

Analicemos en primer lugar el comportamiento en oscuridad. Tal y como explicamos en el Capítulo 4, la señal voltamétrica es debida al proceso de acumulación de carga que se puede representar por la reacción (9.1), donde los electrones son atrapados en los sitios de Ti(IV) y compensados mediante la inserción de protones. El hecho de que diferentes voltagramas muestren un comportamiento casi simétrico indica que la inyección electrónica y la incorporación de protones es prácticamente reversible en la escala de tiempo del barrido voltamétrico (segundos). Sin embargo, se podría conseguir una acumulación de electrones e incorporación de protones (hidrógeno) más persistente cuando los electrodos se mantienen durante varios minutos a potenciales suficientemente negativos. En este caso, la relajación hacia el estado inicial ocurre en una escala de tiempo de varias horas (ver, por ejemplo, la Fig. 9.14). Esta diferencia sustancial entre los tiempos de relajación hacia el estado inicial del electrodo indica que, al menos, dos sitios estructuralmente diferentes están involucrados en el proceso de reducción electroquímica representado por (9.1). La incorporación de protones durante el barrido voltamétrico ocurre probablemente por adsorción e intercalación en regiones cercanas a la superficie de la película de óxido, dado que el perfil es bastante reversible.⁹ Por otra parte, la intercalación de protones se extiende hacia el seno de las nanopartículas para tiempos de residencia mayores al potencial al que se produce el dopado.^{4-8,16,17} A este respecto, cabe mencionar que la zona de inicio de la acumulación electrónica (a potenciales bajos) no coincide con el inicio del dopado, lo que indica que lo que se produce antes del inicio del dopado es únicamente adsorción de cationes en superficie, tal y como demuestran los resultados de las Fig. 9.6, 9.10 y 9.13.

El comportamiento para diferentes muestras puede ser racionalizado en base a la morfología específica de cada película. La muestra con mayor desplazamiento en los picos voltamétricos después del dopado electroquímico (PI-KEM) se caracteriza no sólo por el mayor tamaño de partícula de todos los polvos investigados, sino también por la morfología definida de las mismas, que da lugar a facetas bien formadas (ver Capítulo 3, Tabla 3.1). Un conjunto de varios cristales orientados puede, por tanto, conducir a unidades multipartícula (agregados). El tamaño de partícula de los diferentes polvos empleados en este estudio parece ser bastante pequeño como para esperar un doblamiento de bandas significativo. Sin embargo, si las partículas están agregadas, el tamaño efectivo de partícula puede estar en un régimen de tamaños

donde existe un doblamiento de bandas apreciable (Fig. 9.22).¹⁸ Este podría explicar el más fácil dopado de la muestra de PI-KEM.

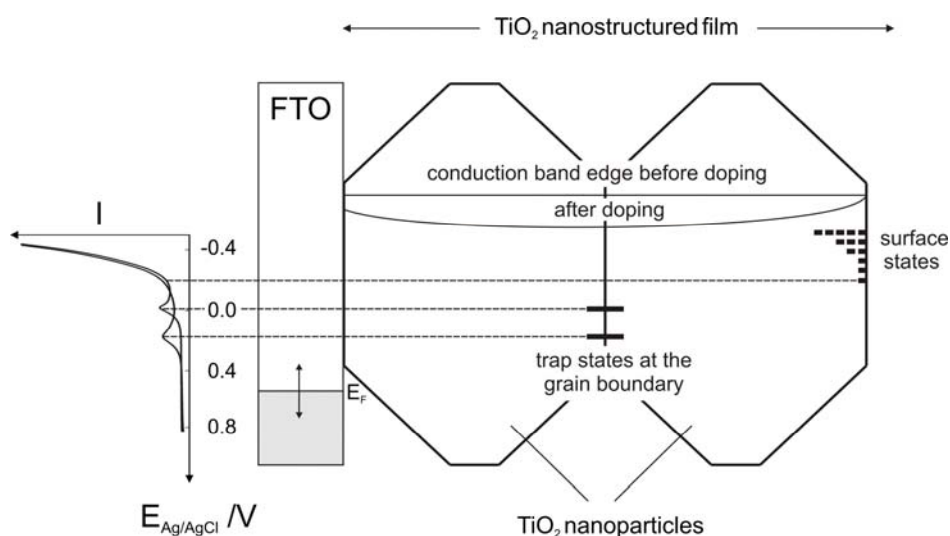


Figura 9.22 Diagrama que muestra la relación entre estructura electrónica y comportamiento electroquímico.

Tal muestra exhibe el menor volumen de poro, indicando un mayor grado de agregación de partículas (ver Capítulo 3). En partículas caracterizadas por tamaños pequeños y/o formas cuasi-esféricas, no se puede sostener una región de carga espacial significativa, induciendo un dopado electroquímico menos efectivo o más lento (P25, Sachtleben, Alfa Aesar). En cualquier caso, se necesitan investigaciones más sistemáticas usando partículas de TiO₂ con morfología bien definida, tamaño de partícula y estructura cristalina para poder desvelar y comprender completamente la influencia de estos parámetros en la naturaleza y extensión del dopado reductivo por transferencia de carga.

Como consecuencia de la formación de las regiones de carga espacial entre los aglomerados de partículas, los picos voltamétricos asignados a las trampas en los límites de grano deberían desplazarse hacia potenciales más positivos (Fig. 9.22). De hecho, como se muestra en la Fig. 9.1a para electrodos de PI-KEM, los picos asignados a las trampas localizadas en los límites de grano se desplazan durante el proceso de dopado electroquímico entorno a +200 mV. El hecho de que no se observe un desplazamiento para las corrientes catódicas que aparecen a potenciales más negativos, indica que al menos parte de los estados asociados están localizados en la superficie de las partículas donde no se ven afectadas por el doblamiento de bandas,

admitiendo que los bordes de las bandas permanecen fijados (Fig. 9.22, *band edge level pinning*).

Por otra parte, la mejora en la actividad fotoelectrocatalítica observada con el dopado reductivo por transferencia de carga de electrodos de PI-KEM puede ser explicada mediante la aparición anteriormente mencionada de una región de carga espacial a través de aglomerados de partículas. El doblado de bandas conduce a una mejora en la separación de los portadores de carga, y a una disminución en la concentración de electrones en la interfase semiconductor-disolución. Como resultado, la velocidad de recombinación electrón-hueco en superficie disminuye, conduciendo a un incremento en el IPCE.¹⁵

Los resultados con anatasa confirman que no es imprescindible la presencia de rutilo para asegurar que se produzca el dopado, lo que indica que el fenómeno es inherente al óxido. Igualmente, dependiendo de la morfología de la muestra, se requiere de mayor cantidad de tiempo de dopado para que el fenómeno tenga un efecto significativo, tal y como ocurre con las muestras de Sachtleben que requieren de algunas horas de tratamiento a potenciales bajos.

El medio (ácido o alcalino) no parece determinante en el dopado, aunque sí que puede serlo en su extensión. Tal y como se ha observado, el incremento de la fotocorriente es mayor y la cinética de relajación es más lenta, lo que parece apuntar al hecho de que es posible que se favorezca la inserción de cationes por existir mayor densidad de carga negativa en la superficie en medio básico. Por otra parte, las medidas con diferentes cationes demuestran que el único caso diferenciado es el del Li^+ , al tener un tamaño menor que el Na^+ y K^+ . La presencia de materia orgánica (metanol) tampoco es determinante en el efecto, que se produce igualmente; sin embargo, la multiplicación de la fotocorriente es menor, ya que es más fácil oxidar el compuesto orgánico incluso con muestras no dopadas.

Finalmente, las medidas Raman con control de potencial confirman que, tras el dopado electroquímico, no se producen cambios estructurales en la muestra de óxido de titanio, ya que no hay variaciones en las posiciones de las bandas ni en la relación de la intensidad de las bandas de anatasa y rutilo. Tan sólo se producen cambios en la intensidad de las bandas; este cambio es asociado a la coloración azulada que adquiere la muestra a potenciales negativos (electrocromismo), que induce una mayor absorción de fotones dispersados, y en consecuencia una disminución en la señal

Raman. Este fenómeno también ha sido observado con el dopado electroquímico de monocristales de anatasa,⁸ o en el dopado sustitucional de muestras de anatasa.¹⁹

9.4. Conclusiones.

Se ha mostrado que un tratamiento reductivo (dopado electroquímico) de electrodos nanocristalinos puede conducir a una multiplicación en la actividad fotoelectrocatalítica para la oxidación del agua (electrodos PI-KEM). El dopado reductivo por transferencia de carga también conduce a un cambio en los voltagramas en oscuridad y, concretamente, a un desplazamiento hacia potenciales más positivos del par de picos característicos de las trampas en bordes de grano. Estos resultados indican que el dopado reductivo supone una estrategia apropiada para modificar el comportamiento fotocatalítico de electrodos de TiO₂ nanocristalinos. Desde un punto de vista práctico, el hecho de que el dopado electroquímico disminuya significativamente la recombinación, junto con la posibilidad de redopado *in situ* cuando el fotocatalizador de TiO₂ se re-oxida, supone una ventaja potencial de la fotocatalisis asistida electroquímicamente. Igualmente, se ha demostrado que el dopado no depende fuertemente del pH del medio, ni de la especie que se fotooxida (agua, metanol o ácido fórmico), aunque sí depende, por el contrario, del tipo de catión que se inserta (H⁺ ó Li⁺). Del mismo modo, se ha comprobado que la fase cristalina no tiene un efecto significativo en el dopado, dado que éste se ha observado para muestras de rutilo, de anatasa y mixtas, influyendo la fase cristalina únicamente en la extensión y la cinética del mismo.

9.5. Referencias

- ¹ T. Berger, T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, R. Gómez, *Electrochem. Commun.*, **2006**, 8, 1713.
- ² S. Södergren, A. Hagfeldt, J. Olsson, S.-E. Lindquist, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 5552.
- ³ D.F. Watson, G.J. Meyer, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2005**, 56, 119.
- ⁴ M.F. Weber, L.C. Schumacher, M.J. Dignam, *J. Electrochem. Soc.*, **1982**, 129, 2022.
- ⁵ P. Clechet, C. Martelet, R. Olier, J.P. Thomas, M. Fallavier, *J. Electrochem. Soc.*, **1983**, 130, 1795.
- ⁶ L.A. Harris, M.E. Gerstner, R.H. Wilson, *J. Electrochem. Soc.*, **1979**, 126, 850.
- ⁷ D.S. Ginley, M.L. Knotek, *J. Electrochem. Soc.*, **1979**, 126, 2163.
- ⁸ H. Pelouchova, P. Janda, J. Weber, L. Kavan, *J. Electroanal. Chem.*, **2004**, 566, 73.
- ⁹ L.A. Lyon, J.T. Hupp, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 4623.
- ¹⁰ G. Boschloo, D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 7860.
- ¹¹ N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, 148, E395.
- ¹² F. Cao, G. Oskam, P.C. Searson, J.M. Stipkala, T.A. Heimer, F. Farzad, G.J. Meyer, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 11974.
- ¹³ F. Fabregat-Santiago, E. M. Barea, J. Bisquert, G. K. Mor, K. Shankar, C. A. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 11312.

- ¹⁴ K.H. Reiman, K.M. Brace, T.J. Gordon-Smith, I. Nandhakumar, G.S. Attard, J.R. Owen, *Electrochem. Comm.*, **2006**, *8*, 517.
- ¹⁵ A. Heller, Y. Degani, D.W. Jonson, P.K. Gallagher, *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 5987.
- ¹⁶ L.A. Harris, R. Schumacher, *J. Electrochem. Soc.*, **1980**, *127*, 1186.
- ¹⁷ F. Marken, A.S. Bhambra, D.-H. Kim, R.J. Mortimer, S.J. Stott, *Electrochem. Comm.*, **2004**, *6*, 1153.
- ¹⁸ B. Levy, *J. Electroceramics*, **1997**, *1*, 239.
- ¹⁹ A. Rampaul, I. P. Parkin, S. A. O'Neil, J. DeSouza, A. Mills, N. Elliott, *Polyhedron*, **2003**, *22*, 35.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo 10

Conclusiones



En el trabajo presentado en esta tesis, se ha puesto de manifiesto que:

1. El modelo cinético Directo-Indirecto (DI) permite analizar los resultados en fotocátalisis con un sentido físico más claro. Se distinguen dos casos límite: i) transferencia interfacial de hueco indirecta, en la que el reactivo no se adsorbe sobre el fotocatalizador, y el hueco (atrapado) se transfiere de forma isoenergética a través de estados superficiales; ii) transferencia interfacial de hueco directa, cuando el reactivo se adsorbe fuertemente en la superficie, y el hueco (libre) se transfiere de forma inelástica (con pérdida de energía) a través de estados de la banda de valencia.
2. La voltametría cíclica en oscuridad de electrodos nanocristalinos permite estudiar la estructura electrónica del óxido semiconductor, pudiéndose determinar la densidad de estados (DOS) accesibles en la parte inferior de la banda de conducción y en la banda prohibida. El estudio voltamétrico de sistemas modelo (monocristales, nanohilos y nanopartículas de rutilo) ha demostrado que la señal voltamétrica es proporcional al área superficial expuesta. La naturaleza de los estados monoenergéticos de la banda prohibida se ha asignado a trampas en los límites de grano entre partículas.
3. Las medidas de fotopotencial, bajo iluminación y a circuito abierto, reproducen el comportamiento del fotocatalizador, tal y como funciona en los experimentos clásicos de fotocátalisis. Las medidas de fotocorriente, realizadas bajo iluminación y con control del potencial externo, permiten estudiar individualizadamente los procesos anódico y catódico. Ambas medidas son complementarias, y ofrecen información mecanística sobre los diferentes procesos fotoinducidos (transferencias de carga, atrapamiento, recombinación y generación de portadores de carga...).
4. Las medidas de fotopotencial con electrodos nanocristalinos de óxido pueden ser racionalizadas por medio de un modelo cinético basado en la ecuación de continuidad y que asume que el término difusivo es aproximadamente nulo. Se ha demostrado que cuando las medidas de fotopotencial se realizan con resolución espacial (mediante la técnica SMSC) con electrodos nanoporosos que tienen dos regiones aisladas eléctricamente, se puede determinar la longitud de difusión de los electrones fotogenerados. Finalmente, mediante el uso combinado de las curvas de relajación del fotopotencial a circuito abierto y los voltagramas en oscuridad, se puede obtener la curva concentración de electrones frente al tiempo, y a partir de la misma, constantes cinéticas de primer orden para el proceso de recombinación o transferencia electrónica a un oxidante (oxígeno).

Conclusiones

5. Los electrodos de óxido de wolframio presentan, en medio ácido, un bajo grado de recombinación. Se ha comprobado que el ácido fórmico se oxida mediante un mecanismo de transferencia de hueco directa, implicando su adsorción como molécula neutra, lo que fue comprobado mediante espectroscopía ATR-IR.

6. El proceso de fotooxidación del fenol y catecol sobre electrodos nanoporosos de TiO_2 varía según su rango de concentración: a muy bajas concentraciones los compuestos orgánicos inhiben la fotooxidación del agua, mientras que a elevadas concentraciones, se produce un progresivo envenenamiento del catalizador.

7. La fotooxidación del As(III) sobre electrodos de P25 ocurre en ausencia de oxígeno, incluso a potenciales a los que no ocurre la fotooxidación del agua, lo que indica que los huecos libres en la banda de valencia son las especies activas.

8. La fluoración de electrodos de TiO_2 da lugar a un aumento de la fotocorriente para la fotooxidación del agua y del metanol, y a una reducción de la misma para la fotooxidación del ácido fórmico. El fluoruro es capaz de desplazar las moléculas de ácido fórmico adsorbidas, reduciendo su velocidad de fotooxidación. Este desplazamiento de los adsorbidos da lugar, en el caso del fenol y el catecol, a un aumento de su velocidad de fotooxidación, debido a que el fluoruro adsorbido previene el envenenamiento del catalizador. Por otro lado, las medidas de relajación del (foto)potencial en presencia de fluoruro demuestran que tanto la transferencia de electrones como, especialmente, su recombinación, se hacen más lentas.

9. La modificación del TiO_2 con Al(III) da lugar a un aumento en la corriente de reducción del oxígeno, lo que indica una mejora en la cinética de este proceso. Bajo iluminación, el Al(III) adsorbido tiene poco efecto sobre el proceso de oxidación de especies adsorbidas (ácido fórmico y salicílico), y tiene un efecto negativo sobre la oxidación de agua y metanol.

10. El tratamiento reductivo (dopado electroquímico) de electrodos nanocristalinos puede conducir a una multiplicación en la actividad fotoelectrocatalítica para la oxidación del agua y de compuestos orgánicos. Este fenómeno está asociado con la acumulación electrónica y la correspondiente inserción de cationes. El dopado no depende fuertemente del pH del medio, pero sí del tipo de catión que se inserta (H^+ ó Li^+). Se ha comprobado que el dopado ocurre tanto para rutilo como para anatasa, influyendo la fase cristalina en la extensión y la cinética del mismo.



Universitat d'Alacant
Universitat de València
Glosario de símbolos

a	Constante del modelo indirecto igual a $\left[k_{ox}^{ind} k_{red} [O_2] / (2k_{r,1} k_0) \right] /$ Constante del equilibrio de adsorción: $(RH_2)_{aq} \rightleftharpoons (RH_2)_s$.
A	Intensidad relativa de radiación absorbida / Constante pre-exponencial de decaimiento de primer orden.
$A_{x,y}$	Área de la superficie contactada.
A_ε	Área superficial lateral del elemento diferencial de superficie del cilindro iluminado por el láser.
α	Ángulo de incidencia de un haz en la interfase de dos medios / Coeficiente empírico para tabular el grado de fijado de las bandas de un semiconductor / Longitud de absorción recíproca / Coeficiente de absorción.
α_c	Ángulo de incidencia crítico de un haz para el que se produce reflexión total / Coeficiente definido como T/T_c . Normalmente, toma valores cercanos a 0.5.
b	Densidad o concentración de sitios de adsorción para RH_2 en la superficie del semiconductor.
B	Factor de corrección para las velocidades por unidad de área y de volumen; se aproxima a la relación V/S , donde V es el volumen de la película nanoporosa y S es el área superficial interna de la película / Constante pre-exponencial de decaimiento de primer orden.
\bar{c}	Velocidad térmica de los huecos libres.
C	Capacidad total (por unidad de superficie) / Constante genérica.
C_A	Concentración de sustrato (a degradar).
C_{FTO}	Capacidad del sustrato conductor (por unidad de superficie).
C_H	Capacidad de la capa de Helmholtz (por unidad de superficie).
C_m	Concentración del orgánico en el mínimo de la curva I frente concentración.
C_M	Concentración del orgánico en el máximo de la curva I frente concentración.
C_μ	Capacidad química o intrínseca (por unidad de superficie).
d	Espesor de un electrodo (nanoporoso) / Distancia de separación de dos planos paralelos de cargas eléctricas.

$d\bar{S}$	Elemento diferencial de superficie del cilindro iluminado por el láser.
D_n, D	Coefficiente de difusión efectivo promedio de los electrones fotogenerados en la red de partículas (electrodos nanocristalinos).
D_p	Coefficiente de difusión de los huecos.
ΔE	Aumento en la anchura de la banda prohibida.
$\Delta\phi_H$	Diferencia (caída) de potencial eléctrico en la capa de Helmholtz.
Δn^*	Incremento en la concentración de electrones, producidos por fotoexcitación.
Δp^*	Incremento en la concentración de huecos, producidos por fotoexcitación.
e	Carga fundamental del electrón.
e_f^-	Electrones libres en la banda de conducción del semiconductor.
E	Potencial aplicado.
$E(e_{ph}^-)$	Energía potencial para los electrones fotogenerados en la banda de conducción.
E_b	Energía de enlace de los niveles energéticos de un átomo.
E_e	Energía de enlace de los niveles energéticos externos de un átomo.
E_g^{QD}	Energía de la banda prohibida de la partícula (punto cuántico).
E_i	Energía de enlace de los niveles energéticos internos de un átomo.
E_K	Energía cinética de los electrones emitidos por los átomos de una muestra.
E_{oc}	Potencial de reposo a circuito abierto.
E_R	Intensidad del campo eléctrico del haz reflejado.
E_{red}	Energía más probable para los niveles energéticos ocupados de RH_2 .
$E_{redox}(NHE)$	Potencial de equilibrio (nernstiano) de un par redox respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE).
E_{RY}	Energía efectiva de Rydberg.
E_s	Energía de los huecos atrapados en superficie.
E_{ss}	Potencial fotoestacionario (bajo iluminación).

E_0	Potencial estacionario en oscuridad / Intensidad del campo eléctrico del haz incidente.
ε	Energía de un estado accesible cualquiera a los electrones.
ε_a	Nivel aceptor de electrones en la banda prohibida del semiconductor.
ε_c, E_c	Energía (o potencial) del borde inferior de la banda de conducción.
ε_d	Nivel dador de electrones en la banda prohibida del semiconductor.
ε_F	Nivel de Fermi del semiconductor.
$\varepsilon_F(ad)$	Nivel de Fermi para un par redox adsorbido.
$\varepsilon_F(aq)$	Nivel de Fermi para un par redox en disolución acuosa.
$n\varepsilon_F^*$	Quasi-nivel de Fermi de los electrones.
$p\varepsilon_F^*$	Quasi-nivel de Fermi de los huecos.
ε_g, E_g	Energía de la banda prohibida del semiconductor (máscico).
ε_{ox}	Energía de la especie oxidada de un par redox.
ε_{red}	Energía de la especie reducida de un par redox.
ε_{redox}^0	Energía del par redox Ox/Red en condiciones estándar.
ε_t	Energía media de la especie oxidada o reducida.
ε_v, E_v	Energía (o potencial) del borde superior de la banda de valencia.
ε	Constante dieléctrica de una partícula.
ε_0	Permitividad del vacío.
ε_r	Constante dieléctrica relativa de un medio.
f	Fracción de grupos OH_s^- que han atrapado un hueco, formando OH_s^\bullet .
$f(\varepsilon)$	Función de distribución de Fermi-Dirac.
F	Constante de Faraday.
Φ	Flujo de fotones / Función de trabajo de un sólido.
Φ_0	Flujo incidente de fotones.
$\Phi_{1/2}$	Integral de Fermi-Dirac con índice $\frac{1}{2}$.
$g(\varepsilon)$	Función de distribución (exponencial) de los electrones en los estados (trampas) de la banda prohibida.
$G_n(x, t)$	Término de generación en la ecuación de continuidad para los electrones.

Glosario

$G_p(x)$	Término de generación en la ecuación de continuidad para los huecos.
h_f^+	Hueco libre en la banda de valencia.
h_s^+	Hueco atrapado en los estados superficiales.
$h\nu$	Fotón / Energía de un fotón.
I_f	Fotocorriente final para concentraciones elevadas del orgánico / Fotocorriente estacionaria (final) tras un tiempo elevado de relajación del dopado.
I_m	Fotocorriente en el mínimo de la curva I frente concentración.
I_M	Fotocorriente en el máximo de la curva I frente concentración.
I_0	Fotocorriente inicial antes de la adición de los compuestos orgánicos / Fotocorriente estacionaria (máxima) justo después de iniciado el programa de dopado / Función de Bessel modificada de orden cero, de primera clase.
j_c	Densidad de corriente capacitiva del voltograma.
j_{ph}	Densidad de fotocorriente (corriente bajo iluminación).
\vec{J}_n	Flujo difusivo de electrones (primera Ley de Fick).
k	Constante de Boltzmann.
\bar{k}	Constante de velocidad promedio (de recombinación o de transferencia de carga).
$k(E)$	Constante de velocidad microcanónica, variable según el valor de la energía potencial electrónica.
$k(E)_{max}$	Valor máximo de la constante cinética en el modelo de Gerischer.
k_a	Constante de velocidad del proceso de adsorción de $(RH_2)_{aq}$ sobre los sitios S.
k_{-a}	Constante de velocidad del proceso de desorción de $(RH_2)_{aq}$ sobre los sitios S.
k_{abs}	Constante de velocidad para la generación de las especies fotoactivas.
k_{back}^{ind}	Constante de velocidad de transferencia indirecta de electrones libres a la especie RH_{aq}^\bullet .
k_{back}^d	Constante de velocidad de transferencia directa de electrones libres a la especie RH_s^\bullet .

k_{cat}^{app}	Constante de velocidad aparente, dependiente del flujo de fotones.
K_{diss}^{app}	Constante de equilibrio de disociación, dependiente del flujo de fotones.
k_d	Constante de velocidad para el decaimiento de las especies fotoactivas.
k_{LH}	Constante de velocidad aparente (modelo de Langmuir-Hinshelwood).
k_{ox}^{adb}	Constante de velocidad (adiabática) de transferencia de hueco.
k_{ox}^d	Constante de velocidad de transferencia directa de hueco libre a la especie $(RH_2)_s$.
k_{ox}^i	Constante de velocidad del proceso de transferencia indirecta de 1 hueco al compuesto orgánico.
k_{ox}^{ind}	Constante de velocidad de transferencia indirecta de hueco atrapado a la especie $(RH_2)_{aq}$.
$k_{ox}^{ind,2}$	Constante de velocidad de transferencia indirecta de hueco atrapado a la especie RH_{aq}^{\bullet} .
k_{ox}^{ins}	Constante de velocidad (inelástica) de transferencia de hueco.
k_r	Constante de velocidad para la reacción de huecos (libres o atrapados) con las moléculas orgánicas disueltas / Constante de velocidad para el proceso de recombinación de huecos atrapados con electrones libres.
\bar{k}_r	Constante de velocidad promedio de recombinación electrón-hueco.
$k_{r,1}$	Constante de velocidad de recombinación de los huecos atrapados con los electrones libres.
$k_r(E)$	Constante de velocidad microcanónica de recombinación electrón-hueco.
$k_r(t=0)$	Pseudo-constante de recombinación a tiempo cero.
k_{red}	Constante de velocidad de reducción de un oxidante externo.
\bar{k}_{red}	Constante de velocidad promedio de reducción de un oxidante externo.
$k_{red}(E)$	Constante de velocidad microcanónica de reducción de un oxidante externo.
k_0	Constante de velocidad de generación de los portadores de carga.
k_1	Constante de velocidad del proceso de atrapamiento de los huecos como OH_s^{\bullet} .

Glosario

k_2	Constante de velocidad del proceso de formación de $(\text{H}_2\text{O}_2)_s$ a partir de 2 radicales OH_s^\bullet .
k_3	Constante de velocidad del proceso de captura de 1 hueco por $(\text{H}_2\text{O}_2)_s$.
k_4	Constante de velocidad del proceso de captura de 1 hueco por $(\text{HO}_2^\bullet)_s$, formando oxígeno molecular.
$K_{ad}(\text{Ox})$	Constante de equilibrio de adsorción de la especie oxidada de un par redox.
$K_{ad}(\text{Red})$	Constante de equilibrio de adsorción de la especie reducida de un par redox.
K_L	Constante del equilibrio de adsorción-desorción (Langmuir).
K_0	Función de Bessel modificada de orden cero, de segunda clase.
L	Espesor del electrodo / Longitud de difusión de los electrones.
λ	Energía de reorganización de las moléculas de disolvente en la esfera de solvatación iónica / Longitud de onda.
λ_0	Longitud de onda en el vacío de la luz incidente sobre una muestra.
m	Factor de idealidad relacionado con la distribución de las trampas electrónicas.
m_0	Masa del electrón en reposo.
m_e^*, m_c	Masa efectiva del electrón.
m_h^*, m_h	Masa efectiva del hueco.
n	Concentración de electrones en el semiconductor (por unidad de volumen).
n^*	Concentración fotoestacionaria de electrones.
$n(x, t)$	Concentración de electrones fotogenerados en una película nanoporosa en función de la distancia x al sustrato conductor y el tiempo t .
n_{contacto}	Concentración de electrones de la banda de conducción en las cercanías del sustrato conductor.
n_i	Concentración intrínseca de portadores de carga del semiconductor (por unidad de volumen).
n_{ss}	Concentración de electrones para un tiempo tendente a infinito.
n_{ph}	Concentración de electrones fotogenerados.

$\langle n_{ph} \rangle$	Concentración promedio de electrones fotogenerados.
n_0	Concentración de electrones cuando $E = E_{oc}$ (a circuito abierto) / Concentración de electrones de la banda de conducción en oscuridad.
n_1	Índice de refracción de un medio óptimamente menos denso o diluido.
n_2	Índice de refracción de un medio óptimamente denso.
N	Densidad superficial de grupos hidroxilo en superficie (OH_s^-).
N_c	Densidad de estados efectiva de la banda de conducción (por unidad de volumen).
N_D	Concentración de centros donadores (defectos, dopantes).
N_v	Densidad de estados efectiva de la banda de valencia (por unidad de volumen).
Ox	Especie oxidada de un par redox.
O_s^-	Huecos atrapados en los estados superficiales intrínsecos de oxígeno terminal en el óxido de titanio.
O_s^{2-}	Estados superficiales intrínsecos de oxígeno terminal en el óxido de titanio.
OH_s^*	Radicales hidroxilo fotogenerados en la superficie de un semiconductor.
$= \text{O}_s$	Oxígenos superficiales.
$= \text{O}_s^{+\bullet}$	Huecos atrapados en superficie.
$(\text{O}_s^{2-} - \text{H}^+)_s$	Estados superficiales intrínsecos de oxígeno terminal protonados.
$(= \text{O} - \text{O} =)^{2+}$	Especie peroxo en superficie.
Θ_t	Densidad volúmica total de las trampas.
p	Concentración de huecos en el semiconductor (por unidad de volumen).
p^*	Concentración fotoestacionaria de huecos.
$p(x)$	Concentración de huecos en la capa nanocristalina.
pH_{pzc}	Punto isoeléctrico del semiconductor (<i>pzc</i> , <i>point of zero charge</i>).
ξ	Parámetro que varía entre 0 y d (espesor de la película nanoporosa).
q	Carga por unidad de área geométrica del electrodo.
$(QY)^d$	Rendimiento cuántico para el mecanismo directo.

Glosario

$(QY)_{pss}^d$	Rendimiento cuántico para el mecanismo directo con el tratamiento de pseudo-estado estacionario.
$(QY)^{ind}$	Rendimiento cuántico para el mecanismo indirecto.
r	Radio iónico / Velocidad de fotooxidación.
R	Radio de la partícula / Intensidad relativa de radiación reflejada y/o dispersada.
Red	Especie reducida de un par redox.
RH_s^*	Intermedio radicalario (adsorbido) resultante del ataque de un hueco.
RH_{aq}^*	Intermedio radicalario (en disolución) resultante del ataque de un hueco.
$(RH_2)_s$	Reactivo (compuesto orgánico o contaminante) adsorbido específicamente en la superficie del semiconductor.
$(RH_2)_{aq}$	Reactivo (compuesto orgánico o contaminante) en disolución acuosa.
$R_n(x, t)$	Término de recombinación en la ecuación de continuidad para los electrones.
$R_p(x)$	Término de recombinación en la ecuación de continuidad para los huecos.
$\rho_c(\varepsilon)$	Densidad de estados en la banda de conducción.
S	Sitio de adsorción / Área superficial.
$S_{x,y}$	Superficie contactada.
σ	Sección eficaz de captura de los huecos por los estados superficiales llenos / Densidad de carga superficial.
T	Temperatura absoluta / Intensidad relativa de radiación transmitida.
T_c	Temperatura característica que define el ensanchamiento de la distribución exponencial $g(\varepsilon)$.
τ	Tiempo de vida medio de los electrones.
τ_1, τ_2	Constantes de tiempo de decaimientos de primer orden.
θ_a	Recubrimiento superficial de RH_2 .
v	Velocidad de barrido.
v_{back}^d	Velocidad de transferencia directa de electrones libres a la especie RH_s^* .
v_{back}^{ind}	Velocidad de transferencia indirecta de electrones libres a la especie RH_{aq}^* .

V_{DT_1}	Velocidad de transferencia directa (inelástica) de los huecos libres a las moléculas RH_2 en disolución.
V_{DT_2}	Velocidad de transferencia directa (inelástica) de los huecos libres a las moléculas RH_2 adsorbidas.
V_{IT_1}	Velocidad de transferencia indirecta (adiabática) de los huecos atrapados a las moléculas RH_2 en disolución.
V_{ox}	Velocidad de oxidación.
V_{ox}^{adb}	Velocidad de oxidación adiabática.
V_{ox}^d	Velocidad de transferencia directa de hueco libre a la especie $(RH_2)_s$.
V_{ox}^{ind}	Velocidad de transferencia indirecta de hueco atrapado a la especie $(RH_2)_{aq}$.
$V_{ox}^{ind,2}$	Velocidad de transferencia indirecta de hueco atrapado a la especie RH_{aq}^{\bullet} .
V_{ox}^{ins}	Velocidad de oxidación intelástica.
$V_{r,1}$	Velocidad de recombinación de los huecos atrapados con los electrones libres.
V_{red}	Velocidad de reducción de un oxidante externo.
V_0	Velocidad de transferencia de huecos libres hacia los niveles llenos de los estados superficiales / Velocidad de generación de los portadores de carga.
V_1	Velocidad de atrapamiento de los huecos libres.
V_{fb}	Potencial de banda plana.
V_{sc}	Diferencia de potencial entre la superficie y el seno del semiconductor.
V_{ph}	Fotopotencial.
W	Anchura de la región de carga espacial.
x_0	Distancia del punto láser a la hendidura.
z	Número de electrones intercambiados en un proceso redox / Variable adimensional definida por $(\varepsilon - \varepsilon_c)/kT$.
z_p	Distancia a la que la intensidad del campo eléctrico de la onda evanescente vale E_0/e .

Glosario

Z	Carga iónica.
ζ	Variable adimensional definida por $(\varepsilon_F - \varepsilon_c)/kT$.
$[(RH_2)_{aq}]$	Concentración de reactivo (compuesto orgánico o contaminante) en disolución.
$[s]$	Concentración de especies oxidantes activas (huecos libres o atrapados, para semiconductores tipo n).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant **Anexo**
Universidad de Alicante **Contribuciones científicas**

Los resultados mostrados en esta tesis doctoral han dado lugar a varias contribuciones científicas: 12 artículos (10 publicados, 2 en preparación), 10 pósters (1 en congreso nacional y 9 en internacionales) y 6 comunicaciones orales (1 en congreso nacional y 5 en internacionales). A continuación, se detallan las mismas:

A. Publicaciones

1. T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, R. Gómez, P. Salvador. Determination of electron diffusion lengths in nanostructured oxide electrodes from photopotential maps obtained with the scanning microscope for semiconductor characterization. *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 1784-1790.
2. T. Berger, T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, R. Gómez. Charge transfer reductive doping of nanostructured TiO₂ thin films as a way to improve their photoelectrocatalytic performance. *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 1713-1718.
3. D. Monllor-Satoca, L. Borja, A. Rodes, R. Gómez, P. Salvador. Photoelectrochemical behavior of nanostructured WO₃ thin film electrodes: the oxidation of formic acid. *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 2540-2551.
4. T. Berger, T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, R. Gómez. The electrochemistry of transparent quantum size rutile nanowire thin films prepared by one-step low temperature chemical bath deposition. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *447*, 91-95.
5. T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, A. Rodes, R. Gómez. Photocatalytic behavior of suspended and supported semiconductor particles in aqueous media: fundamental aspects using catechol as model molecule. *Catal. Today* **2007**, *129*, 86-95.
6. D. Monllor-Satoca, R. Gómez, M. González-Hidalgo, P. Salvador. The "Direct-Indirect" model: an alternative kinetic approach in heterogeneous photocatalysis based on the degree of interaction of dissolved pollutant species with the semiconductor surface. *Catal. Today* **2007**, *129*, 247-255.
7. T. Berger, T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, R. Gómez. An electrochemical study on the nature of trap states in nanocrystalline rutile thin films. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 9936-9942.
8. T. Berger, T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, R. Gómez. Thin films of rutile quantum-size nanowires as electrodes: photoelectrochemical studies. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 15920-15928.
9. D. Monllor-Satoca, R. Gómez. Electrochemical method for studying the kinetics of electron recombination and transfer reactions in heterogeneous photocatalysis:

the effect of fluorination on TiO₂ nanoporous layers. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 139-147.

10. D. Monllor-Satoca, R. Gómez. A photoelectrochemical and spectroscopic study of phenol and catechol oxidation on titanium dioxide nanoporous electrodes. *Electrochim. Acta*, **2010**, *55*, 4661-4668.
11. D. Monllor-Satoca, T. Lana-Villarreal, A. Rodes. R. Gómez. The effect of surface fluorination on the electrochemical and photoelectrocatalytic properties of nanoporous titanium dioxide electrodes. *En preparación*.
12. D. Monllor-Satoca, R. Gómez. W. Choi. Photoelectrochemical studies of the As(III)/As(V) system on nanoporous titanium dioxide electrodes. *En preparación*.

B. Congresos

- Nacionales.

1. T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, P. Salvador, R. Gómez. Research strategies applicable to the photoelectrochemistry of nanostructured samples: the synergy of macroscopic measurements and vibrational spectroscopies (Comunicación oral). I reunión sobre dispositivos fotovoltaicos, electroópticos y electrónicos, Benicàssim (Castellón), 15-16 septiembre 2005.
2. T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, P. Salvador, R. Gómez. Determination of the spatial distribution of photoinduced effects using the Scanning Microscope for Semiconductor Characterization (SMSC) technique (Póster). I reunión sobre dispositivos fotovoltaicos, electroópticos y electrónicos, Benicàssim (Castellón), 15-16 septiembre 2005.

- Internacionales.

1. T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, R. Gómez, P. Salvador, G. Waldner, M. Neumann-Spallart. Photoelectrochemical Measurements as a way to distinguish between direct and OH-mediated hole transfer from photoexcited semiconductor oxides and organic molecules in aqueous solution (Comunicación Oral). 17th Workshop on Quantum Solar Energy Conversion-QUANTSOL 2006, Rauris (Salzburg, Austria), 19-24 marzo 2006.
2. D. Monllor-Satoca, T. Lana-Villarreal, P. Salvador, R. Gómez. Photoelectrochemistry of TiO₂/F nanostructured thin films. Effect of the fluoride adsorption on the photooxidation of water and model organic molecules (Póster).

- 16th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-16), Uppsala (Suecia), 2-7 julio 2006.
3. T. Berger, T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, R. Gómez. Photocurrent enhancement by reversible electrochemical doping of nanostructured titanium dioxide electrodes (Póster). 16th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-16), Uppsala (Suecia), 2-7 julio 2006.
 4. T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, R. Gómez. Assessing the photoinduced charge transfer from adsorbed catechol to oxide nanoparticles by means of a combination of spectroscopic and photoelectrochemical techniques (Comunicación Oral). 16th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-16), Uppsala (Suecia), 2-7 julio 2006.
 5. D. Monllor-Satoca, T. Lana-Villarreal, P. Salvador, R. Gómez. Surface modification of TiO₂ nanostructured thin films: tailoring the photoelectrocatalytic behaviour by means of fluoride adsorption (Póster). 4th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA4), Las Palmas de Gran Canaria (España), 8-10 noviembre 2006.
 6. T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, R. Gómez. Combining infrared and raman spectroscopy in heterogeneous photocatalysis. The photooxidation of catechol on anatase nanoparticulate samples (Comunicación Oral). 4th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA4), Las Palmas de Gran Canaria (España), 8-10 noviembre 2006.
 7. T. Berger, T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, R. Gómez. (Photo)electrochemistry of morphologically well-defined rutile TiO₂ electrodes (Póster). Bunsen Conference 2007, Graz (Austria), 17 mayo 2007.
 8. T. Berger, T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, R. Gómez. Trap states in nanostructured rutile TiO₂ films (Póster). 2nd International Conference on Semiconductor Photochemistry, Aberdeen (Reino Unido), 23-25 julio 2007.
 9. D. Monllor-Satoca, T. Berger, T. Lana-Villarreal, R. Gómez. Strategies for the improvement of nanostructured TiO₂ thin films photocatalytic activity: surface modification and electrochemical doping (Póster). 2nd International Conference on Semiconductor Photochemistry, Aberdeen (Reino Unido), 23-25 julio 2007.
 10. T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, A. Rodes, R. Gómez. Photocatalytic behavior of suspended and supported semiconductor particles in aqueous media: fundamental aspects using catechol as a model molecule (Póster). 2nd International Conference on Semiconductor Photochemistry, Aberdeen (Reino Unido), 23-25 julio 2007.

11. R. Gómez, T. Berger, T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca. Understanding some aspects of the rutile/aqueous solution interphase by means of electrochemical and spectroscopic techniques (Comunicación oral y póster). 2007 Annual Meeting of the COST Action D41, Berlín (Alemania), 21-23 octubre 2007.
12. T. Lana-Villarreal, T. Berger, D. Monllor-Satoca, R. Gómez. Semiconductor oxide electrochemistry as a tool for both studying the electronic structure of TiO₂ nanostructured samples and enhancing their photoelectrocatalytic properties (Comunicación Oral). 1st annual meeting, COST Action D41 (WG2 – Oxides Surface Chemistry), Verbania-Pallanza (Italia), 10-12 abril 2008.
13. D. Monllor-Satoca, T. Lana-Villarreal, A. Rodes, R. Gómez. An electrochemical and spectroscopic study of surface-fluorinated TiO₂ samples (Comunicación Oral). 1st annual meeting, COST Action D41 (WG2 – Oxides Surface Chemistry), Verbania-Pallanza (Italia), 10-12 abril 2008.
14. D. Monllor-Satoca, R. Gómez. Studying electron recombination and transfer processes in TiO₂ nanoporous electrodes by combining open-circuit potential decay and cyclic voltammetry measurements (Póster). HOPV Conference 2009, Benidorm (España), 11-13 mayo 2009.

